ÜBER DIE BESTIMMUNG EINES UNBEKANNTEN MINERALS IN EINEM KUPFERERZ VON PIRBALA (nördlich von Täbriz) A Z E R B I E D J A N / I R A N

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg
vorgelegt von

MIR MOHAMMAD ALI MIR MOHAMMADI
aus Täbriz / Iran

HAMBURG 1962

Über die Bestimmung eines unbekannten Minerals in einem Kupfererz von Pirbala (nördlich von Täbriz) A Z E R B I E D J A N / I R A N

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Hamburg

vorgelegt von

Mir Mohammad Ali Mir Mohammadi

aus Täbriz / Iran

Hamburg 1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. J. L i e t z

Hamburg, den 13.7. . . . 1962

Prof. Dr. C. Kosswig
Dekan

I N H A L T

I Einleitung

II Die geologische Situation des Arbeitsgebietes und seiner Umgebung

III Die Kupfer-Imprägnationen bei Eschabad und Pirbala

1. Morphologische Betrachtung der Handstücke

2. Methodik der spektralanalytischen Untersuchungen des Nebengesteins

3. Spektralanalysen

4. Erzmikroskopische Betrachtungen

a) Arbeitsmethoden

b) Mikroskopische Beobachtungen am Anschliff

1. Allgemein
2. Einzelbeschreibungen der beteiligten Mineralien

c) Mikroskopische Beobachtungen des unbekannten Minerals am Anschliff

5. Untersuchungen am "unbekannten Mineral"

a) Spektralanalytische Untersuchungen

b) Chemische qualitative Analyse

c) Röntgen-Fluoreszenzanalyse

d) Ätzung und mikrochemische Untersuchungen

e) Härtebestimmung

f) Erhitzungsversuche

g) Versuche der röntgenographischen Identifizierung

IV Synthese des unbekannten Minerals und Untersuchungen der Syntheseprodukte

1. Synthetische Darstellung des unbekannten Minerals

2. Ausführung

3. Röntgenographische Untersuchungen am synthetischen unbekannten Mineral

4. Untersuchung des synthetischen Produktes

   a) Physikalische Untersuchung

   b) Chemische Untersuchung

   c) Quantitative Analyse des unbekannten Minerals

   d) Quantitative röntgenographische Tenorit-Bestimmung

   e) Chemische Untersuchungen (Formelbestimmung) am synthetischen unbekannten Mineral

V Ergebnisse der vorliegenden Arbeit

I Einleitung

Während eines Aufenthaltes in der Ortschaft Pirbala (nördlich Marand) in der Provinz Azerbeidjan, Iran, fand ich in der Umgebung kupfererzhaltige Tonschichten in dem anstehenden Gestein, von deren Existenz in der Literatur noch nichts bekannt war.
Kupfererze sind in den Gebirgszügen nördlich von Täbris vorher nur einmal gefunden worden. Stahl (1904) erwähnt diese in seinem Bericht über die Reise durch Nordwest-Persien. Sie liegen 300 km nordwestlich von Pirbala im Karadag-Gebirge.
Während meines Studiums in Deutschland wurde ich dazu angeregt, das Kupfervorkommen von Pirbala und seine Genese zu untersuchen.
Eine der grössten Schwierigkeiten bei diesem Vorhaben war der Mangel an Literatur über das nordpersische Gebiet. Eine systematische Untersuchung topographischer, geologischer und mineralogischer Art fehlt bisher völlig. Etwas besser bekannt sind bisher nur die Stellen, die mehr oder minder zufällig beim Strassen- und Eisenbahnbau aufgeschlossen wurden.
Zwecks Erforschung der Kupfervorkommen von Pirbala fand 1957 eine Exkursion des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Universität Hamburg unter Leitung meines verehrten Lehrers Professor Dr. Lietz dorthin statt. Bei dieser Gelegenheit wurde an Ort und Stelle Untersuchungsmaterial gesammelt;

die Proben wurden von mir am hiesigen Institut nach lagerstättenkundlichen Gesichtspunkten erzmikroskopisch, spektrographisch und röntgenographisch untersucht.

Bei diesen erzmikroskopischen Untersuchungen wurde stellenweise ein sehr feinkörniges Erz gefunden, dessen Identifizierung durch Vergleich mit ähnlichen Mineralien nicht möglich und das deshalb als unidentifizierbar bezeichnet worden war.

Der Gedanke lag jedoch nahe, dass es sich bei diesem Mineral um eines der seltenen Cu- und Fe-Erze handelte, wie sie in der Literatur gelegentlich erwähnt wurden (z.B. P. Ramdohr, 1937, 1951).

Wie aus der vorliegenden Arbeit ersichtlich ist, wurde das Mineral zunächst aus dem Gesteinsverband herauspräpariert und spektrographischen und röntgenographischen Untersuchungen unterworfen.

Hierbei zeigte es sich, dass es nötig war, das Mineral für genauere Bestimmungen isoliert in die Hand zu bekommen. Da eine Trennung dieses Minerals von den umgebenden Erzen wegen des geringen Anteils und der engen Verwachsung nicht hinreichend genug möglich war, wurde eine synthetische Darstellung desselben versucht. Mit Hilfe des synthetischen Produktes wurde es möglich, das unbekannte Mineral zu identifizieren.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Lietz, möchte ich für die Möglichkeit, diese Arbeit im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg durchzuführen und für seine Anregungen und sein stetes Interesse danken. Herrn Dr. P. Müller danke ich für wertvolle Diskussionen.

II Die geologische Situation des Arbeitsgebietes und seiner Umgebung

Lage im Iran

Das Gebiet, welches diese Arbeit betrifft, liegt im Nordwesten des Landes in Aserbajedjan, 60 km nördlich von Täbris. Es ist von Täbris über Marand und Koschkseray zu erreichen. Im Arbeitsgebiet liegen die Ortschaften Pirbala, Koschkseray und Eschabad.

Morphologie

Vom Vulkangebiet Semand nordoestlich von Täbris, wo das iranische Zentralgebirge anfängt, gehen die Gebirgsketten Moro und Mischo aus, welche das Untersuchungsmaterial der vorliegenden Arbeit lieferten. Die Gebirgskette verläuft von Sawelangebirge ausgehend, in ostwestlicher Richtung nördlich von Täbris (60 km) über Marand nach Choi, wo sie sich, nördlich des Urmiasees einen Bogen bildend, dem westlichen Randgebirge anschliesst.

Ausgehend vom Mischogebirge bei Marand verlaufen zwei einander parallele Gebirgsarme in nördlicher Richtung. Einer endet bei dem Vulkan Ktschi-Kalasi, der andere läuft in gleicher Höhe aus. Koschkseray liegt ca. 1300 m hoch. Auf gleicher Breite liegen im westlichen Gebirgszug Pirbala und im östlichen Esch-abad.

Stratigraphie

Während Zentral- und Südiran wegen ihrer Kohle und Erdoelvorkommen relativ gut erforscht sind, ist der Norden und Nordwesten bisher von sehr wenigen Autoren behandelt worden.

Hier sind zu nennen: F. Stahl und H. Rieben.
Von Stahl stammt eine ungefähre geologische Karte von Teilen dieses Gebietes (südl. Teil von Mischo sog. Jam), welche er auf verschiedenen Reisen kennenlernte. (18)
Eine im Verhältnis dazu bedeutend genauere Karte dieser Gegend zeichnete Rieben 1934. Seit 1957 arbeitet man daran, die stratigraphischen Verhältnisse genauer zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind, bis auf eine Luftaufnahme, die im folgenden vorgelegt wird (Abb.I), unveröffentlicht und mir nicht zugänglich gewesen.
Man erreicht Pirbala über einen im Flussbett verlaufenden Karawanenweg, der von Koschkseray, vorbei am Vulkan Ktschi-Kalasi, durch ein Obst- und Weinbaugebiet führt.
Der Weg steigt von 1300 m auf 1700 m NN. an. Auf dieser Route trifft man nacheinander auf 1. Salzhügel, die sich über mehrere 100 m erstrecken, 2. verschiedenfarbige Tonlagen (gelb, grün, rot) von mehreren km Mächtigkeit, 3. teilweise geschichteten Mergel, 4. mit Steinsalz imprägnierte Gipsbänke (einige m mächtig), 5. gelben Sandstein, 6. mit Steinsalz imprägniertes Konglomerat. Abschliessend folgt ein Schieferlager, das auf dem Granit aufliegt, welcher wahrscheinlich die Basis der Sedimentserie darstellt. Den Granit findet man südlich Pirbala, wenn man dem Verlauf des Flussbettes folgt.

Östlich Pirbala tritt in 1800 m Höhe im Sandstein ein erzführender Quarzgang (Bleiglanz, Zinkblende und Cu-Mineralien) auf.

Weiter östlich bei Eschabad findet sich ein gleichartig zusammengesetzter Quarzgang.

Vergleicht man ausserdem die Abfolge der Schicht entlang des Flussbettes des Wasserlaufes Eschadad mit der des Flussbettes von Pirbala, so kann man auch hier eine völlige Übereinstimmung feststellen. In dem roten Tonlager des Eschabad (6 km vor der Mündung) sieht man zwei parallele Schichten, die mit Cu-Mineralien imprägniert sind.

Formationen, die den oben genannten ähnlich sind, wurden von verschiedenen Autoren in Südkaukasien, Nordostpersien und Zentralpersien beschrieben. Es sind Bildungen des Miozän. Es sind charakteristische Ablagerungen der sogenannten Salz- und Gipsformationen. In Transkaukasien erreichen die Salzablagerungen abbauwürdige Mächtigkeit. Einige Autoren rechnen auch die unterlagernden Konglomeratschichten und die Erdoel führenden mergeligen Schichten zu dieser Formation. Die an anderen Stellen unter dem Gips auftretenden lignitführenden Flöze fehlen in diesem Komplex.

Pirbala selbst ist auf dem Konglomerat erbaut worden, die Obst- und Weingärten auf dem Mergel und dem Sandstein. In der Umgebung des Vulkans Ketsche-kalase, die aus von verschiedenfarbigem Ton gebildeten Hügeln besteht, findet man zahlreiche rundliche bombenartige Gesteine.

Man findet sie oftmals als schwimmende Körper in den Tonmassen. Diese Gesteine wurden bisher als Trachyt bezeichnet. Hiervon hergestellte Dünnschliffe ergaben jedoch bei mikroskopischer Untersuchung, dass es sich um Andesit handelt. Die feinkörnige Grundmasse besteht aus Quarz, Plagioklas und karbonatischen Zersetzungsprodukten. Man sieht ferner Einsprenglinge von zonar gebauten nach dem Albitgesetz verzwillingten Plagioklasen und Biotiten, die teilweise in Chlorit und Erz zersetzt sind. Nebengemengteile sind primäre Erze und Apatit. In Spektralaufnahmen zeigen sich auch noch Spuren von Kupfer.

In dem roten Ton von Esch-abad findet man dagegen keine Spuren von Kupfer, im Gegensatz zu den sich darin befindenden beiden parallelen Imprägnationszonen, die stark mit sekundären Kupfermineralien imprägniert sind. Das Streichen ist der Lagerung des gesamten Komplexes nicht parallel, sondern hat die Richtung 112° OSO-WNW. Die Neigung gegen die Schichtung des gesamten Komplexes beträgt ungefähr 45°. Die Mächtigkeit der Schichten beträgt 1-2 m und ihre Ausdehnung in dieser Gegend ungefähr 300 m.

In den beiden Imprägnationszonen befindet sich ein Kern von sulfidischen Erzen, die 10-15 cm mächtig sind. Wie bereits erwähnt, hatte Rieben den südlichen Teil des Mischogebirges untersucht. Ein von ihm hergestelltes Profil stimmt mit unseren Beobachtungen wie folgt überein.

1.) Granit, Porphyr und roter Mikrogranit.
Im Innern des östlichen Mischo am Flussbett Kehendere und in der Schlucht Tandil trifft man auf Granite, hellgraue und rosa Mikrogranite.
Im NO des Mischo tritt ein roter Mikrogranit auf, der sich bis südlich Marand erstreckt und die Basis des Ausläufers des Mischos bildet. Sie stimmen mit den Graniten von Pirbala überein.

2.) Auch die über dem Granit liegenden Schieferlager (festgestellt von Rieben), sind wahrscheinlich dem von Pirbala gleich. Dasselbe gilt auch für die von Rieben erwähnte charakteristische sogenannte Gips- und Salzformation (Steinsalz, roter Sandstein und verschiedenfarbige Tone, Mergel, Konglomerat), die auch in den beiden nördlichen Ausläufern des Mischo zu finden sind.

Abbildung I
= Luftaufnahme

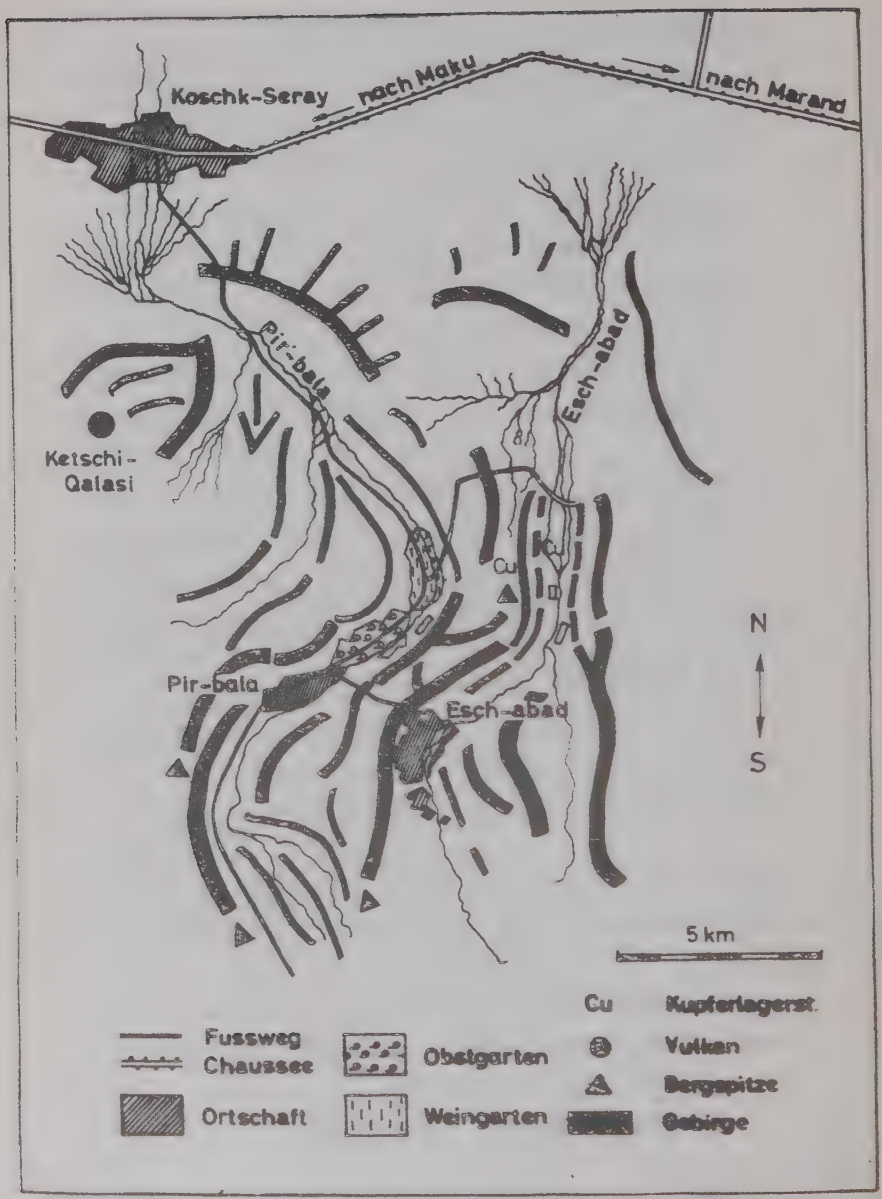
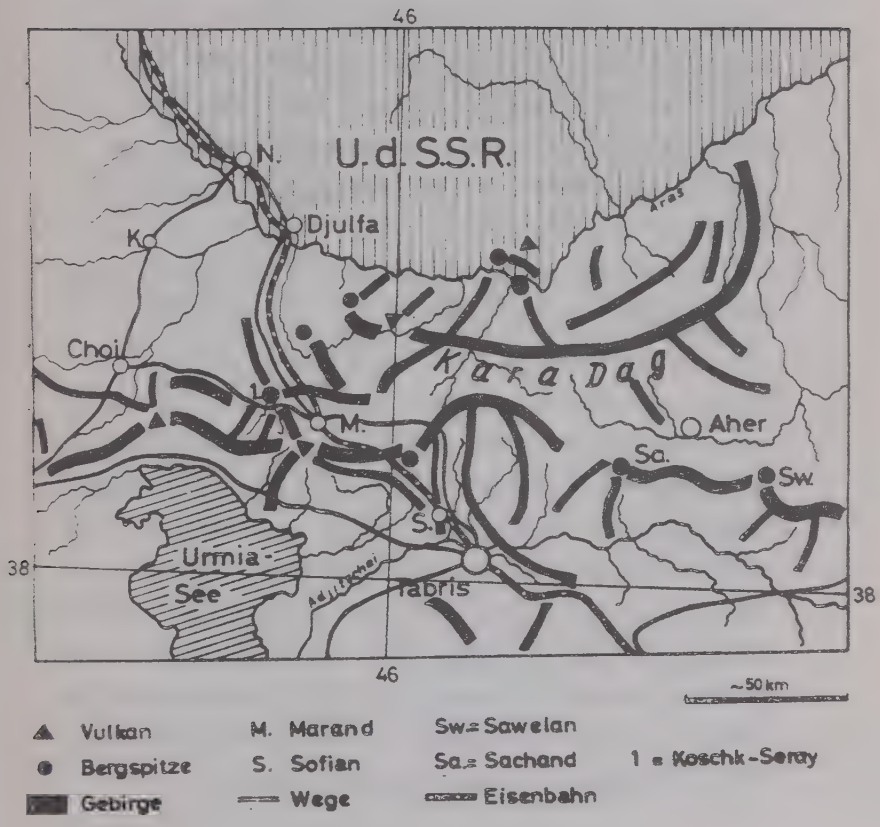


Abbildung II

= Skizze der Bergzüge von Nordpersien



III Die Cu-Imprägnationen bei Eschabad und Pirbala

6 km von der Mündung des Flussbettes Eschabad treten in den Tonen und Sanden senkrecht zur Schichtung des gesamten Komplexes zwei parallel verlaufende Spaltensysteme auf. Bei 1-2 m Mächtigkeit beträgt ihre Erstreckung etwa 300 m.

Sie durchsetzen sowohl den Ton als auch den darüber liegenden Sandstein. Nur diese beiden Spaltzonen sind mit Cu-Mineralien imprägniert, die sich in ihrem Kern zu einer bis auf 10-15 cm mächtigen kompakten Erzführung angereichert haben.

Auch 6 km weiter südlich findet man im gleichen Gebirgszug vereinzelt in dem Sandstein mit Cu imprägnierte Stellen. Gegenüber dem oben beschriebenen Vorkommen besteht ein Niveauunterschied von etwa 300 m. Die Cu-imprägnierten Zonen sind parallel zum Salband geschiefert. Ein genauer Vergleich mit dem Nebengestein ergab, dass beide aus dem gleichen Material bestehen und die Schieferung nur auf tektonische Bewegungen zurückzuführen ist. Die Erzanreicherungen verlaufen der Schieferung parallel. Beide Cu-Vorkommen haben offensichtlich keinen direkten räumlichen Zusammenhang. Spektrographische und chemische Analysen von Proben der zwischen beiden auftretenden Sedimente zeigen keinen Cu-Gehalt.

1. Morphologische Betrachtung der Handstücke

Auch in den Handstücken sind die zu Rissbildung und Verwerfung führenden Bewegungen zu erkennen wie die Abbildungen Nr. III-1 und III-2 deutlich zeigen. In den dadurch gebildeten Rissen konnten heisse Cu-führende Lösungen aufsteigen. Später entstandene Risse wurden durch die darüber liegenden Gips- und Salzlager ausgefüllt. Der Einfluss der Gips- und Salzlösungen auf die Cu-Mineralien wird später eingehend erklärt werden. Auch der Einfluss der im Ton enthaltenen Karbonate auf die Erzmineralien, wobei sich z.B. Malachit und Azurit gebildet haben, wird im mikroskopischen Teil dieser Arbeit erörtert. Bei Betrachtung verschiedener Handstücke lässt sich erkennen, dass die Erzanreicherungen parallel den gesamten Zonen verlaufen.

Abbildung III-1

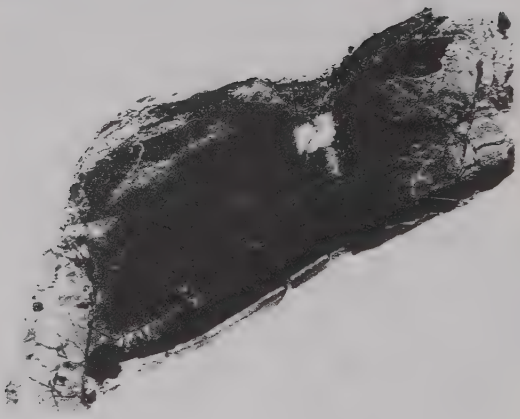
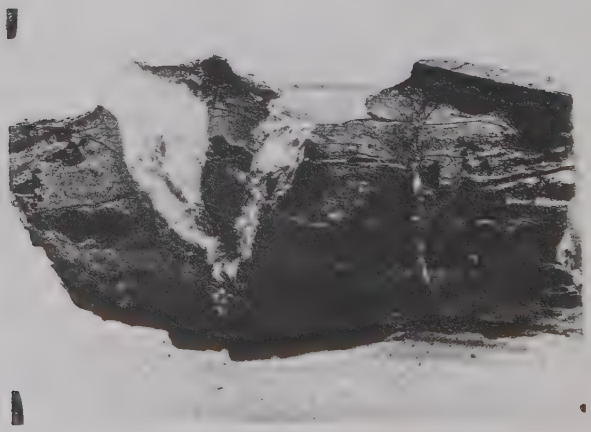


Abbildung III-2



2. Methodik der spektralanalytischen Untersuchungen des Nebengesteins

Um einen allgemeinen Überblick über das Au reten von Cu-Gehalt zu bekommen, wurden an verschiedenen Stellen Proben genommen und spektralanalytisch untersucht. Die in der Spektralanalyse übliche Methode, die Eichung mit Hilfe von Gemischen der einzelnen zu untersuchenden Elemente mit anderen vorzunehmen, hat sich in diesem Falle nicht bewährt. Durch Koinzidenz von charakteristischen Linien der gesuchten Stoffe mit denen von anderen Elementen wurde die qualitative und quantitative Auswertung sehr schwierig, zum Teil ungenau. Aus diesem Grunde wurde eine andere Arbeitsmethode gewählt. Wie erwähnt ist der Cu-führende Graumergel (Rieben) eine charakteristische Ablagerung im Flussbett Eschabad. Er tritt dort in einigen m Mächtigkeit auf. Für die spektrographischen Untersuchungen wurde dieser Mergel als Verdünnungsmittel verwendet. Dieser Mergel wurde mit den im Folgenden aufgeführten Metallen gemischt und von diesen Eichmischungen wurden Aufnahmen mit abgestuften Konzentrationen hergestellt. Jede Platte enthält 12 Aufnahmen in der folgenden Anordnung:

1) Eine Mischung mit jeweils 1% aller in Frage kommenden Elemente, nämlich:
   Sn, Cu, Zn, Fe, Mo, Zr, Ge, In, Ga, As, Ti, V, Ni, Be, Au und Ag.
2) Reiner Mergel.
3) Mergel plus Cd.
4) Reiner Mergel.
5) Mergel plus Co.
6) Mergel plus Pb.
7) Reiner Mergel.
8) Mergel plus Ag. usw.

Auf diese Weise konnte man immer charakteristische Linien der einzelnen Elemente heraussuchen trotz Gegenwart anderer störender Metalle.

3. Spektralanalysen

Für die Analysen wurden an folgenden Stellen Proben aufgenommen:

a) Südlich vom Ort Pirbala vom Granitmassiv.

b) Chermakah, nördlich von Pirbala gelegen.

c) Ein Pb-Quarzgang aus etwa 1800 m Höhe im roten Ton, 3 Km östlich von Pirbala.

d) Flussbett Eschabad: Hauptfundpunkte des Cu-Lagers, welches das Material für die Spektralanalyse und mikroskopische Untersuchungen lieferte.

Die Spektralaufnahmen auf der Tabelle I dienen einem allgemeinen Überblick über den Chemismus des gesamten Gebietes.

Diese Proben der Tabelle I entstammen den folgenden Fundpunkten:

Probe 1: Grauer Ton vom Flussbett Eschabad mit f einverteilten Erzkörnern aus der Imprägnationszone (Fundpunkt d)

Probe 2: Herauspräparierte Erzmandeln aus dem grauen Ton (Fundpunkt d)

Probe 3: Andesit-Gerölle, welche bombenartig im roten Ton enthalten sind (Fundpunkt d)

Probe 4: Granit südlich von der Ortschaft Pirbala (Fundpunkt a)

Tab. I Analysenergebnis der Proben 1 - 4 .

g r./ Ton

Nr.	Pb	Zn	Cu	Mn	Cr	Ti	V	Ni	Co	Be	Li	Zr	Mo	Sn	Ag
1	<50	>100	1%	5000	<50	500	200	50	20	Sp.	-	300	Sp.	20	5
2	>200	50	5%	2000	50	700	300	30	Sp.	Sp.	-	150	30	20	5
3	<50	-	5000	2000	<50	500	70	30	Sp.	Sp.	-	400	Sp.	Sp.	Sp.
4	1000	100	<300	5000	<50	<1000	200	<100	<50	<50	>100	<1000	<50	<50	<0,5

Die Tabelle II gibt eine Zusammenstellung der Proben 5 - 25, für die das Material von den bezeichneten Handstücken genommen wurde, welche ebenfalls von den Fundpunkten a bis d stammen.

Probe 5, 6 und 7 entsprechen den Proben 1, 2 und 3 in Tabelle I.

Probe 8: Handstück 13, Fundpunkt b.

Probe 9: Handstück 20, Fundpunkt d.

Probe 10: Handstück 22, Fundpunkt d.

Probe 11: Mergel.

Probe 12: Granit vom Fundpunkt a, Handstück 2.

Probe 13: Handstück 32, Fundpunkt d.

Probe 14: Cu-haltiger Ton vom Fundpunkt d.

Probe 15: Roter Ton, Hangendes der Imprägnationszone, Fundpunkt d.

Probe 16: Andesitstein, im roten Ton schwimmend, Fundpunkt d.

Probe 17: Handstück 13, Fundpunkt b.

Probe 18: Handstück 2, Fundpunkt a.

Probe 19: Handstück 22, Fundpunkt d, äussere Imprägnationszone.

Probe 20: Handstück 32, Fundpunkt d, Liegendes der Imprägnationszone.

Probe 21: Handstück 21, Fundpunkt d, innere Imprägnationszone.

Probe 22: Handstück 25, Fundpunkt d, stark erzhaltig (Erzmandeln).

Bei der zusammenfassenden Betrachtung der gesamten spektrographischen Untersuchungen lässt sich Folgendes feststellen:

1. Zwischen den einzelnen Cu-führenden Stellen (vor der Mündung des Flussbettes Eschabad und 6 km südlich davon in 1800 m Höhe) besteht keine räumliche Verbindung.
2. Der Granit enthält zu wenig Cu, um als Erzlieferant in Frage zu kommen.
3. Die Zusammensetzung der Cu-imprägnierten Tone und Mergel stimmen überein.
4. Sowohl der relativ grosse Cu-Gehalt der Andesit-Gerölle als auch das isolierte Auftreten der Cu-Imprägnationen in den tektonisch beanspruchten Schichten und das völlige Fehlen von Cu in den übrigen Sedimenten (siehe Analyse), lässt vermuten, dass ein gemeinsamer in der Tiefe liegender Cu-Lieferant vorliegt.

Nach der Klassifikation von Ramdohr und Leutwein handelt es sich um ein telemagnatisches lagerstättenähnliches Vorkommen.

Tab. II Analysenergebnisse der Proben 5 - 22.

Nr.	Cu	Pb	Zn	Sn	Cd	Bi	Co	Tl	Ag	Ga	In	Ge	Mg	Fe	Mn	Si
5	V	V	V	Sp.	-	-	Sp.	Sp.	V	x	x	x	x	V	x	V
6	V	V	Sp.	Sp.	-	V	-	-	V	x	x	x	x	V	x	V
7	Sp.	Sp.	-	Sp.	-	-	-	-	Sp.	x	x	x	x	V	x	V
8	Sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x	x	V	x	V
9	V	Sp.	Sp.	-	-	Sp.	-	-	-	x	x	x	x	V	x	V
10	V	-	-	-	-	Sp.	-	-	-	x	x	x	x	V	x	V
11	V	-	Sp.	-	-	V	V	-	Sp.	V	V	V	V	V	V	V
12	Sp.	-	Sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	V	V	V	V
13	Sp.	V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	V	V	V	V
14	V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	V	V	V	V
15	Sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	V	V	V	Sp.V
16	Sp.	-	-	-	-	Sp.	-	-	Sp.	-	-	-	V	V	Sp.	V
17	V	V	-	-	-	Sp.	-	-	V	-	-	-	V	V	V	V
18	Sp.	-	-	-	-	Sp.	-	-	Sp.	-	-	-	-	V	V	V
19	V	-	-	-	-	Sp.	-	-	Sp.	-	-	-	V	V	V	V
20	V	-	-	-	-	Sp.	-	-	Ag.	-	-	-	V	V	V	V
21	V	V	V	-	-	V	-	-	V	-	-	-	V	V	V	V
22	V	-	-	-	-	Sp.	-	-	-	-	-	-	V	V	V	V

- = nicht zutreffend Sp. = Spuren

V = vorhanden

x = nicht untersucht

4. Erzmikroskopische Beobachtungen

a) Arbeitsmethoden

Zunächst werden die Proben in Kunstharz in rechteckiger Form eingebettet und mit Karborund-Schleifpulver verschiedener Körnung (Firma Arendal Sica) geschliffen und mit Diamantpaste abgestufter Korngrösse (Firma Winter & Sohn) poliert. Der ganze Schleifprozess dauerte 6-8 Minuten. Mit Hilfe dieser Methode wurden, abgesehen von Vergleichsanschliffen, ca. 70 Anschliffe hergestellt.

b) Mikroskopische Beobachtungen am Anschliff

1. Allgemein

Das Bild, das die Anschliffe bieten, ist im allgemeinen ziemlich gleichartig. Die Hauptmenge besteht aus Kupferglanz, und zwar in drei Modifikationen. Nebenbestandteile sind Cuprit, Tenorit, Delafossit, Eisenglanz. Etwa in der gleichen Menge wie Cuprit und Delafossit, also verbreitet, fand sich ein Mineral mit gelb-rosa Farbeindruck, das relativ hohe Härte zeigte. Dieses Mineral erwies sich als noch nicht beschrieben; es wird im Folgenden unbekanntes Mineral genannt.

Der Kupferglanz zeigte randlich Übergänge in Sekundärmineralien wie Azurit, Malachit, Brochantit.

Die Gangart ist erzmikroskopisch nicht weiter bestimmbar bis auf Calcit und Quarz, die idiomorph kristallisiert sind.

2. Einzelbeschreibung der beteiligten Mineralien

Als Hauptbestandteil tritt Kupferglanz in den folgenden drei Modifikationen auf:

rhombischer Kupferglanz, der eng mit dem kubischen Kupferglanz verwachsen ist. Wie man an den deutlich sichtbaren Spaltflächen nach (110) erkennen kann, handelt es sich hier um eine Umwandlung von hexagonalem zu rhombischem Kupferglanz. Die bei dieser Umwandlung von zu ß-Kupferglanz entstehenden Lamellen sind durch Farbunterschiede gut zu sehen, wobei -Kupferglanz gelblichen, ß-Kupferglanz bläulichen Stich zeigt. Im ganzen zeigt der rhombishe Kupferglanz Reflexionspleochroismus und bei + Nic. schwachen Anisotropieeffekt. Seine Schleifhärte ist ähnlich wie Neodigenit.

Die zweite Modifikation ist hexagonaler Kupferglanz, der verhältnismässig häufiger auftritt als die rhombische Modifikation. Er ist an seiner groben Spaltstruktur zu erkennen. Die Spalten sind mit Malachit und Brochantit gefüllt.
Farbe in Luft gelblich-blau. Guter Reflexionspleochroismus.
Von den Spaltrissen ausgehend zeigt sich eine Umwandlung zu Covellin, der bei + Nic. durch seine dunkelrote bis bräunliche Farbe deutlich erkennbar ist.
Die Schleifhärte des hexagonalen Kupferglanzes ist etwas geringer als die des rhombischen. Bei längerem Polieren bekommt er einen zusätzlichen bläulichen Stich.
Daher erscheint der hexagonale Kupferglanz bei Anwesenheit von härteren Begleitmineralien, die eine längere Politur erforderlich machen, stets bläulich.

Abgesehen von der oben genannten Covellin-Bildung aufgrund der in die Spaltrisse eindringenden Gangart, ist kein weiterer Einfluss dieser auf den hexagonalen oder rhombischen Kupferglanz zu beobachten, im Gegensatz zum Neodigenit, wo sich an diesen Kontaktstellen mit der Gangart ein härteres Mineral bildet, das im Folgenden genauer beschrieben werden soll.

An allen Anschliffen ist zu beobachten, dass der hexagonale Kupferglanz keine engeren Verwachsungen mit anderen Modifikationen zeigt, sondern selbständig gebildet und von Zementstationsmineralien umgeben ist.

Die am stärksten vertretene Modifikation ist der kubische Kupferglanz, Neodigenit.

Dieses Mineral ist von verschiedenen Autoren behandelt worden; entscheidende Beiträge stammen von Schneiderhöhn (1920), Ramdohr (1955) und zuletzt von Schwarz (1928).

Er tritt als selbständiges Erz auf, zum Teil idiomorph, zum Teil mit sehr guter Spaltbarkeit. Farbe in Luft gelblich-rosa mit blaugrünem Stich. Bei unzureichendem Schleifen und Polieren erscheint das Mineral mehr bläulich.

Der Neodigenit weist enge Verwachsungen mit dem rhombischen Kupferglanz auf. Er besitzt Pleochroismus; bei Ölimmersion treten schwache Innenreflexe auf. Ausserdem sieht man entmischungsähnliche Zonen, die durch unterschiedliche Farbe, eine gelbliche und eine bläuliche Zone, zu erkennen sind.

Diese Zonen sind vielleicht auf verschiedenen Schwefelgehalt zurückzuführen. Möglicherweise enthalten sie auch Spuren von Mangan und Kobalt, die sich in Vergleich-Spektralaufnahmen bemerkbar machten. (Tab.No. 3).
Seine Schleifhärte unterscheidet sich kaum von der der übrigen Kupferglanzmodifikationen.
Die Gangart übt auf dieses Mineral einen entscheidenden Einfluss aus. An den Stellen, an denen sie aus eisenreichen (Ton) Mineralien besteht, die sich erzmikroskopisch nicht identifizieren lassen (kein Metallglanz), bildet sich ein hartes Mineral, das in den folgenden Ausführungen als unbekanntes Mineral bezeichnet und gesondert beschrieben wird.
Bei oberflächlicher Betrachtung gewinnt man zunächst den Eindruck, dass es sich hier um einen Verdrängungsrest handeln könnte. Wie aber aus der Abb. 2 ersichtlich ist, hat der Neodigenit seine ursprüngliche Form, die an den Spaltrissen zu erkennen ist, durch Entstehung des neuen unbekannten Minerals verloren, d.h. die ursprünglichen durchlaufenden Spaltrisse sind durch das neu entstandene Mineral unterbrochen worden.
Als Nebenbestandteile kommen Tenorit, Cuprit, Eisenglanz, Delafossit und das unbekannte Mineral vor.

Tenorit ist je nach Menge metallisch glänzend oder braundurchsichtig im Anschliff zu erkennen; sehr viel deutlicher jedoch bei + Nic., wobei er durch seine Verzwilligung Farbenwechsel zeigt.

Cuprit fällt durch seine dunklen roten Innenreflexe im polarisierten Licht auf. Die Schleifhärte ist etwas grösser als die des Kupferglanzes, wodurch sich das Mineral reliefartig heraushebt. Ausserdem zeigt er enge Verwachsung mit dem rhombischen und kubischen Kupferglanz.

Delafossit ist ebenso wie das unbekannte Mineral an den Kontaktstellen der eisenreichen Gangart mit Neodigenit entstanden. Da er die gleiche Härte hat wie das unbekannte Mineral und ähnliche Farben ist seine Identifizierung erst nach langer Beobachtung möglich. Er weist vielfach starke Verwachsung mit dem unbekannten Mineral auf, was die Unterscheidung zwischen diesem und dem unbekannten Mineral erschwert. Jedoch ist bei längerer Beobachtung ein Farbunterschied zu erkennen. Der Delafossit zeigt eine glatte schalige traubige Oberfläche. (Abb.5 +6) Die von Ramdohr beschriebene Aufblätterung trat nicht auf.
Die Schleifhärte ist sehr viel grösser als die des Kupferglanzes.

Als letzter Nebenbestandteil ist Eisenglanz zu nennen. Er tritt in lamellen- und punktartiger Form auf eingebettet in Kupferglanz und muss daher als primäres Mineral bezeichnet werden. Die Gangart besteht aus Calcit, zuweilen in idiomorpher Form, und Quarz, ebenfalls idiomorph, und aus einem erzmikroskopisch unbestimmbaren eisenreichen Mineral. Als letztes sind die tektonisch entstandenen Risse mit Gips ausgefüllt worden.

c) Mikroskopische Beobachtungen am unbekannten Mineral

Dieses Mineral hat hohe Härte, ca. 6, und zeigt entsprechend ein sehr hohes Relief. In kleiner Vergrösserung hat es hellbraun-rosa Färbung, erst bei über 800-facher Vergrösserung tritt eine braunrosa-gebliche Farbe auf, bei 100-facher Vergrösserung tritt in Ölimmersion eine bläulich-rosa Farbe auf und schwacher Anisotropieeffekt.

Die folgenden Abbildungen zeigen die im Anschliff beobachteten Haupt- und Nebenbestandteile, wobei das unbekannte Mineral und der Delafossit durch ihre hohe Härte besonders markant hervortreten.

Abbildung 3 zeigt den im Text beschriebenen, typischen hexagonalen Kupferglanz. (800fach Vergrösserung), die Spaltrisse sind mit Malachit gefüllt und davon ausgehend die Covellin-Bildung.

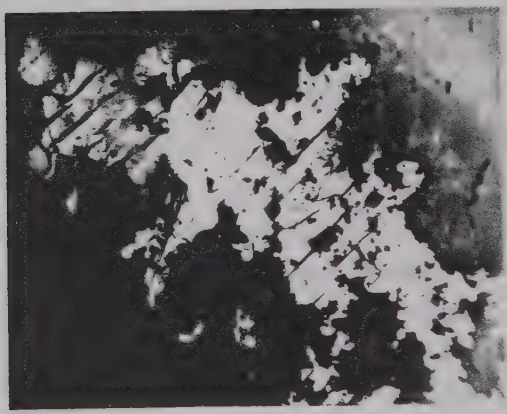
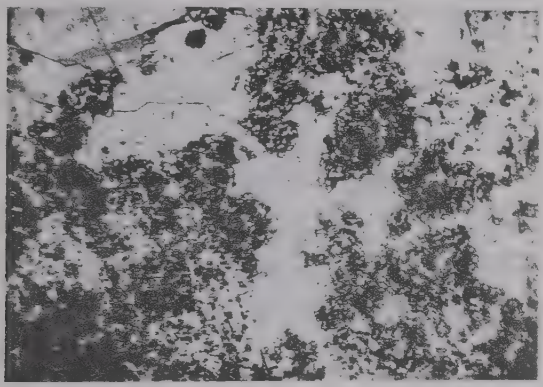


Abbildung 4 Hauptmasse ist Neodigenit in idiomorpher Form, deutlich sichtbare Spaltbarkeit. Die Spaltrisse sind durch das neue gebildete unbekannte Mineral unterbrochen.

Abbildung 5 Hauptmasse ist Neodigenit, teilweise von Gangart durchsetzt. Die härteren, feinverteilten Kristalle sind das unbekannte Mineral und Delafossit.



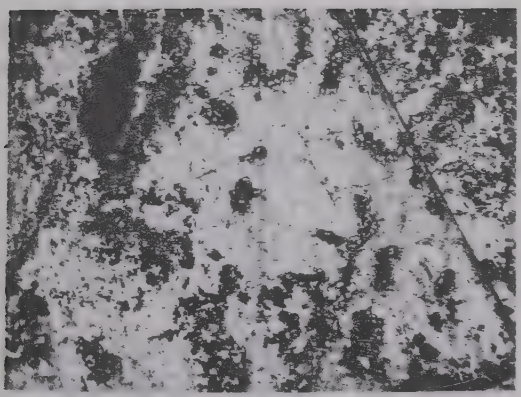


Abbildung 6 Hauptmasse ist Neodigenit; deutlich sichtbar die farblich unterschiedlichen Zonen, die wahrscheinlich auf Schwefelanreicherungen zurückzuführen sind.

4. Untersuchungen am "unbekannten Mineral"

a) Spektralanalytische Untersuchungen

Um Auskunft über die chemische Zusammensetzung des unbekannten Minerals zu bekommen, sollten Spektralaufnahmen von Verwachsungen von Kupferglanz mit dem unbekannten Mineral mit Aufnahmen von Kupferglanz, der frei von dem unbekannten Mineral war, verglichen werden. Hierzu wurde aus einem Handstück, welches das Erz besonders reichlich enthielt, durch sorgfältiges Ausbohren mit einem Zahnbohrer Pulver entnommen. Wie die Abbildung 7,8 zeigt, enthält diese Stelle (A) das unbekannte Mineral, während die Stelle (B) frei davon ist. Tabelle 3 bringt die Vergleichsspektralaufnahmen von den beiden Stellen. Nach einem Intensitätsvergleich sind die Metalle in ihrer Häufigkeit in der nachstehenden Reihenfolge vertreten:

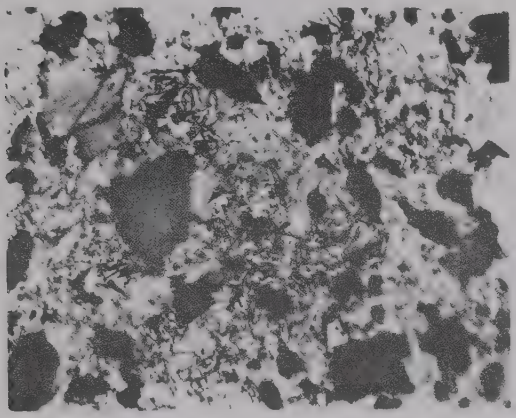
Fe, Cu, Al, Mg, Ag, Ti, Bi, Co, Mn.

Wie diese Vergleichstabelle zeigt, ist zwischen den beiden Erzproben kein Unterschied festzustellen.

Tabelle 3: Spektrographische Vergleichstabelle der Stellen A,B

Nr.	El	Stelle A	Stelle B	Nr.	El	Stelle A	Stelle B	Nr.	El	Stelle A	Stelle B	Nr.	El	Stelle A	Stelle B
1	Mo	-	-	8	V	-	-	15	Sn	-	-	22	Mg	+	+
2	Mu	Sp	Sp	9	AS	-	-	16	Co	S_p	Sp	23	Fe	+	+
3	Ti	+	+	10	Ge	-	-	17	Cd	-	-	24	Si	+	+
4	Ni	Sp	Sp	11	Ga	-	-	18	Ag	Sp	Sp				
5	Cr	-	-	12	Cu	+	+	19	Pb	-	-				
6	Br	-	Sp	13	Zn	-	-	20	Bi	Sp	Sp				
7	Zr	-	-	14	Te	-	-	21	Al	+	+				

Abbildung 7 zeigt die Stelle A mit dem unbekannten Mineral, von wo Material für die Spektralaufnahme entnommen wurde.



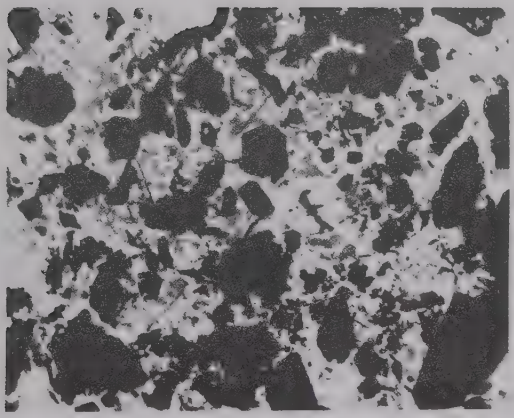


Abbildung 8 zeigt die Stelle B, die kein unbekanntes Mineral enthält und ebenfalls als Probematerial für Spektralaufnahme verwendet wurde. Die Hauptmasse besteht aus Kupferglanz, als Gangart ist idiomorpher Calcit u.Quarz zu erkennen.

b) Die chemische qualitative Analyse

Durch Ausbohren einer Stelle, in der das unbekannte Mineral zu etwa 60% neben Kupferglanz, Cuprit und Gangart vertreten war, wurde eine Probe gewonnen, von der eine qualitative chemische Analyse angefertigt wurde.
Es wurden folgende Kationen gefunden: Kupfer, Eisen, Calcium und Magnesium und als Anionen: Sulfat, Carbonat, Chlorid sowie Kieselsäure. Nitrat und Phosphat waren abwesend.

c) Röntgen-Fluoreszenzanalyse

Um auf eventuell übersehene weitere seltene Kationen von Schwermetallen zu prüfen, wurden zusätzlich Röntgen-Fluoreszenzaufnahmen mit einer Siemens-Kristalloflex-Anlage mit LiF Kristall und Zählrohr mit automatischer Registrierung nach der im Institut üblichen Arbeitsweise durchgeführt. Verwendet wurden als Vergleich Eichmischungen, die von Herrn Dr. Kranz hergestellt waren.
Es wurden als Hauptkomponenten: Cu und Fe
in Spuren: Co und Mn
gefunden.
Da das unbekannte Mineral nur in sehr kleiner Korngrösse in den Schliffen auftritt und sich deshalb nicht ohne Verunreinigung durch die anderen Mineralien der Umgebung herausbohren lässt, ist nach einer Methode gesucht worden, diese Schwierigkeiten zu umgehen. Es wurden dazu Präparate in Kunststoff eingebettet, und zwar von der Grösse, die der Dimension des Präparathalters der Röntgenanlage entspricht.

Darauf wird das Präparat in einem speziell angefertigten Präparathalter, siehe Abb. 9, durch 3 Schrauben unter 120° gehalten, das unbekannte Mineral auf dem Schliff mit Erzmikroskop aufgesucht. Eine nun auf dem Präparat mittels eines Zusatzringes festgeklebte Metallfolie (Sn und Al) lässt infolge des auffalenden Strahles im Erzmikroskop mit Opakilluminator den Punkt erkennen, unter dem sich das Mineral befindet. An dieser Stelle wird die Folie durchlocht, und mit dem auf dem Präparathalter eingebauten 3-Schraubensystem nachkorrigiert, so dass das unbekannte Mineral etwa 80% der gelochten Folie einnimmt. Danach wird die Folie mit einem Kleber auf dem Schliff befestigt, und unter Zuhilfenahme von vorher angebrachten Markierungen und Nachkontrolle mit dem Mikroskop endgültig die Stelle festgehalten.
So abgedeckte Präparate gestatten die fluoreszenzanalytische Bestimmung der markierten Stelle, bei Berücksichtigung des Metalles der Abdeckung.
Auch bei diesem Untersuchungsverfahren wurden die gleichen Ergebnisse - d.h. Hauptkomponenten Cu und Fe - wie bei der vorigen Methode erhalten. Eine Abschätzung des Mengenverhältnisses Kupfer zu Eisen war nicht möglich, da immer wechselnde Mengen Kupferglanz (Cu_2S) und Eisenglanz (Fe_2O_3) vom Strahlenquerschnitt erfasst wurden.

d) Atzung und mikrochemische Untersuchungen

Es galt weiter festzustellen, ob das unbekannte Mineral ein Oxyd oder Sulfid war. Ein Chlorid, Carbonat oder Sulfat konnte es nicht sein, da es opak war.

Die Innenreflexe, die unter dem Erzmikroskop beobachtet waren, machten ein Oxyd wahrscheinlich. Auf Sulfidgehalt kannmit der Heparprobe empfindlich geprüft werden, doch musste das Verfahren der feinkörnigen Verwachsung der Erze entsprechend umgestaltet werden.

Der Gedanke lag nahe, analog zur Heparprobe, anstelle von Silberblech Photopapier zu verwenden, das ja Silberhalogenide enthält.

In der Dunkelkammer wurde Photopapier, das in schwacher Sodalösung präpariert war, auf den Schliff gebracht. Leider hat sich diese Methode nicht bewährt, weil bei längerer Beobachtungszeit das Papier geschwärzt wurde. Um Abbildungen zu erhalten, die über längere Zeit haltbar sind und sich für mikroskopische Betrachtung eignen, wurde abermals Photopapier wegen seiner guten Saugfähigkeit verwendet, nachdem jedoch die Silbersalze ausfixiert waren. Diese Papiere wurden in einer Lösung von $AgNO_3$ und HNO_3 eingeweicht und danach wieder auf dem Präparat angebracht. Es ergaben sich sehr gute Abbildungen, die unter einem zweiten Vergleichsmikroskop betrachtet werden konnten, so dass die entsprechende Stelle sowohl am Original als auch an seiner Abbildung verglichen werden konnte (Abb.10,11)

Diese Art von Abbildungen halten sich über einen Zeitraum von etwa einer Woche und eignen sich für mikroskopische Aufnahmen. Wie aus diesen Abbildungen zu ersehen ist, ergab das Cu_2S eine metallisch glanzende Silbersulfid-Schicht, während sich das unbekannte Mineral anders verhielt.

Daraus kann man schliessen, dass es sich bei dem unbekannten Mineral nicht um eine Schwefel-Verbindung handelt. Weiter sollte mikroschemisch auf Karbonat geprüft werden. Die oben beschriebenen Photopapiere wurden jetzt in einer Lösung aus 60%iger Essigsäure, verdünnt auf 180 ml, eingeweicht und auf die Anschliffe geklebt. Das unbekannte Mineral wurde nicht angegriffen, also kein CO_3.

Abbildung 9

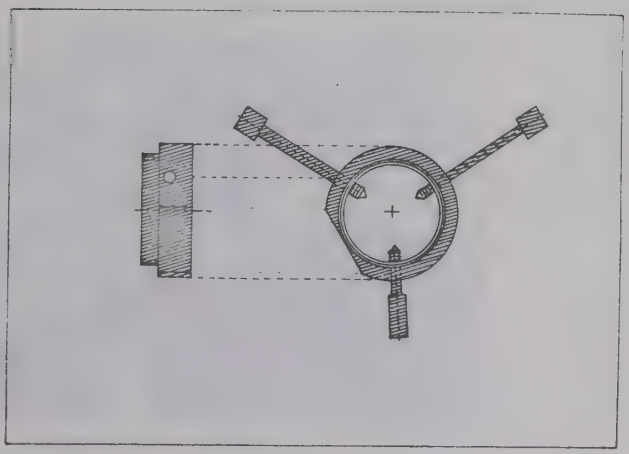
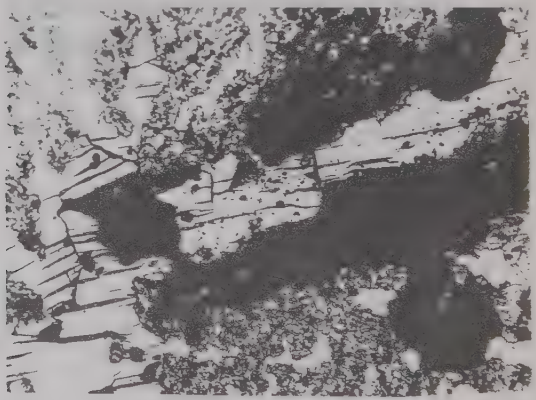


Abbildung 10 zeigt die Kontaktstellen der Gangart mit Neodegenit, an denen sich auch das unbekannte Mineral gebildet hat und in der Mitte eine langgestreckte Zone von hexagonalem Kupferglanz.



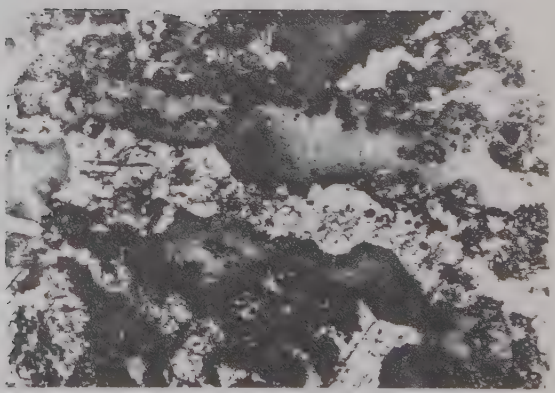


Abbildung 11 zeigt die gleiche Stelle wie Abb. 10, jedoch auf vorbehandeltem Photopapier. Man erkennt deutlich die Einwirkung des Schwefels aus dem Kupferglanz, wobei sich eine Sulfidschicht bildete, während das unbekannte Mineral mit dem Photopapier nicht reagierte, also keinen Schwefel enthielt.

e) Härtebestimmungen am unbekannten Mineral

Als weitere Untersuchungen sind am gesamt 1 Schliff Härtebestimmungen gemacht worden. Mit einem Durimet Mikrohärteprüfgerät der Firma C. Leitz, Wetzlar, wurde die Eindruckshärte bestimmt und in Mohs'sche Härte umgerechnet. In jedes Mineralkorn wurden drei Eindrücke mit der Diamant-Prüfpyramide gemacht und jeweils beide Diagonalen dreimal unter dem Mikroskop ausgemessen. Daraus wurde das arithmetische Mittel genommen.

Die im Durimet erhaltene Messprobe wurde mit einer zum Instrument gehörenden Tabelle auf Vickers-Härtewerte (Hv) umgerechnet. Die Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung der gemessenen Werte für das unbekannte Mineral.

Tabelle 4

	5,5	6,4	6,4	6,6	6,3	5,8	Skalenteile im Meßmikroskop
	6,0	6,5	6,4	6,4	6,2	5,8	
	5,9	5,8	6,4	6,3	6,2	5,8	Last: 15 p
Summe:	17,4	18,7	19,1	19,3	17,7	17,4	
Mittelwert:	6,0		6,6		6,0		

Mittel von allen: 6,2 Skalenteile.

Nach Vergleichstabellen entspricht das Hv 724.

Unter gleichen Versuchsbedingungen hat Apatit Hv 535 und Feldspat Hv 795. Infolgedessen liegt die Härte des unbekannten Minerals nach Mohs in der Nähe von 6.

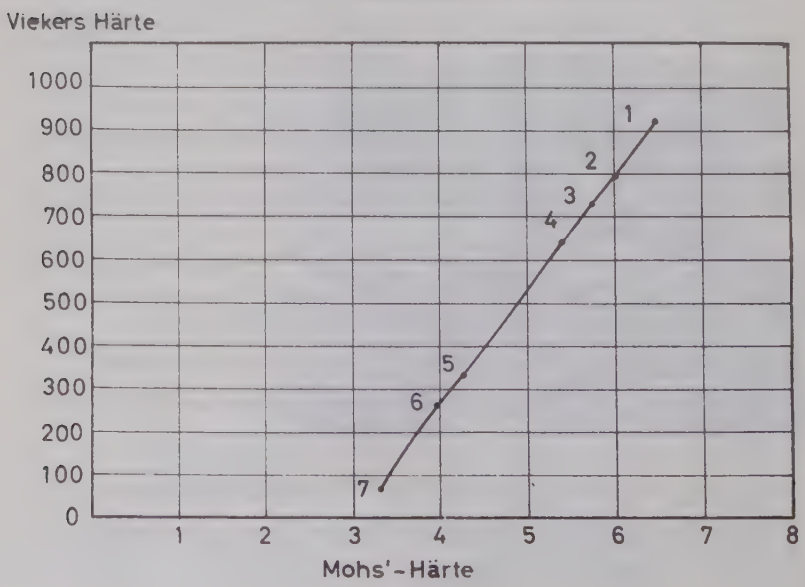
Bei einem anderen Schliff ist das unbekannte Mineral nochmals mit einem Druck von 25p auf seine Härte geprüft worden.

Dabei ergab sich ein Mittelwert von 9,4 Skalenteilen, der 525 Hv entspricht, nach Mohs in der Nähe von 5 liegt. Die unterschiedlichen Härtewerte des unbekannten Minerals sind darauf zurückzuführen, dass die Unterlage aus verschiedenen Mineralien bestand. Sicher ist jedoch, dass die Härte zwischen 5 und 6 liegt. Dieser Wert ist für ein Kupfersulfid-Mineral zu hoch; er entspricht mehr der Härte eines Oxydes.

Vergleichsweise wurden noch einige andere Mineralien auf ihre Härte untersucht, die im folgenden Diagramm zusammengestellt wurden. (Tab.5)

Nr.1: (Idiomor.Quarz-Kristalle aus Anschliffen)
Nr. 2: Feldspat
Nr. 3: Unbekanntes Mineral
Nr. 4: Magnetit
Nr. 5: Magnetkies aus Norwegen
Nr. 6: Magnetkies aus Schlesien
Nr. 7: Pentlandit

Tabelle 5



f) Erhitzungsversuche

Weiterhin wurden folgende Untersuchungen angestellt. Anschliffe, in denen das unbekannte Mineral in hinreichender Menge vertreten war, wurden 2 Stunden lang bei 300°C erhitzt und an der Luft abgekühlt. Nach Polieren war bei mikroskopischer Beobachtung keine Veränderung zu bemerken. Nur stellenweise war der rhombischen Kupferglanz bläuliche Farbe verfärbt.

Das Erhitzen für die Dauer von 2 Stunden auf 360°C brachte auf dem Anschliff einen dünnen metallglänzenden Überzug hervor. Nach Polieren konnte man beobachten, dass der bei niedriger Temperatur gebildete Kupferglanz sich umgewandelt hatte. An sekundären Mineralien konnte nichts mehr erkannt werden; nur der kubische Kupferglanz liess sich durch gelb-orangene Farbe erkennen. An Stellen, die vor dem Erhitzen von dem unbekannten Mineral eingenommen waren, zeigte sich im Zentrum der ehemaligen Körner ein dem Eisenglanz ähnliches Mineral. Das unbekannte Mineral hat sich also zersetzt, eventuell unter Abscheidung von Eisenglanz. Untersuchungen des Schliffes auf Ferromagnetismus blieben negativ. Erst bei höherer Temperatur (etwa 800°C) trat eindeutig Ferromagnetismus auf. Es ist anzunehmen, dass das aus Kupfer und Eisen bestenende Mineral sich bei höherer Temperatur völlig zersetzt und zum Schluss Magnetit bildet. An den Stellen, an denen das unbekannte Mineral vorgelegen hatte, wurde unter dem Mikroskop nach dem Tempern Magnetit beobachtet, der einen Teil des Raumes ausfüllte.

Die oben genannten Untersuchungen an dem unbekannten Mineral ergaben, dass dieses aus einer oxydischen Cu-Fe-Verbindung bestehen musste. In der Literatur kennt man bisher nur ein Kupfer-Eisen-Oxyd, das Mineral Delafossit. Der Delafossit $CuFeO_2$ kristallisiert (Ramdohr) rhomboedrisch mit den Gitterkonstanten a_o = 3,02 Å, c_o = 17,10 Å.

Ferner kennt man als synthetisches Produkt den Kupferferrit, $CuFe_2O_4$, einen Spinell mit schwach tetragonal verzerrtem Gitter. Die Gitterkonstanten sind a_o = 8,39 Å.

g) Versuch der röntgenographischen Identifizierung

Es musste jetzt geprüft werden, ob das unbekannte Mineral mit dem Delafossit bzw. dem Kupferrit identisch ist. Für seine Identifizierung wurden Röntgenbeugungsaufnahmen gemacht. Es wurden Erzproben von Stellen, die das unbekannte Mineral enthielten und von Stellen ohne das unbekannte Mineral aufgenommen. Beide wurden miteinander verglichen und die zusätzlichen Linien ausgesondert. (Röntgentabellen 6,7)

Diese Reflexe stimmen mit den Delafossit-Linien nicht überein, die von Harcourt (6) angegeben wurden.

Tabelle 6 Pulverlinien mit verschiedenen Anteilen von unbekannten Mineralen

Cu K_α - Strahlung, Ni - Filter

Nr.	Erz mit etwa 10% uM. d	Int.	Häufigkeit	Erz mit viel uM. d	Int.	Häufigkeit	
1	7,5959	12	2				?
2	5,9724	33	3	5,9884	33	2	Ma.
3	5,4760	24	4	5,4599	100	3	uM. Ma.
4	5,0348	33	3	5,0348	30	3	Az,Ma.
5				4,6815	13	2	uM.
6				4,5483	9	2	uM.
7				4,4578	17	4	uM.
8	4,2628	30	3	4,2547	38	2	Qu,Ca.
9				3,6896	24	2	Hä,Az,Ma,uM
10	3,6775	26	4	3,6715	17	2	Hä,Az,Ma.
11				3,5434	7	1	uM.
12	3,3383	88	3	3,3408	97	2	Ch,Qu
13	3,2154	10	3	3,2063	10	2	Co.
14	3,1928	12	4	3,1906	10	1	Ch.
15	*3,0701	20	1	*3,0639	12	1	Ca.
16				3,0455	15	3	uM.
17	3,0253	14	3	3,0193	25	3	Ch,Co,Az.
18	3,0024	12	2				Cp.
19	2,9809	13	2				Mg.
20				2,9302	12	2	uM.
21	2,8868	65	3	2,8904	42	3	uM.
22	2,8526	60	3	2,8553	95	2	Ma,Ch,Del.
23				2,8324	32	2	uM.
24	2,8090	21	2				Co.
25	2,7751	42	4	2,7730	85	2	uM.
26	2,7642	25	1	2,7608	85	3	uM.
27				2,7248	60	2	uM,Co.
28	2,7136	24	3	2,7176	70	1	Co,Hä.
29	2,7040	10	1				Hä.
30				2,5750	10	1	uM.

Forts. Tabelle 6

Nr.	Erz mit etwa 10% uM. d	Int.	Häufigkeit	Erz mit viel uM. d	Int.	Häufigkeit	
31	2,5197	12	4	2,5183	15	2	Mg,Ca.
32	2,5060	13	3				Te.
33	2,4583	75	3	2,4596	70	3	Cp.Qu
34	2,4249	19	1	2,4206	10	2	Mg.
35	2,4012	12	2				?
36	2,3889	12	2	2,3920	9	2	Ch.
37	2,3828	17	2				Ch.
38				2,3421	10	3	uM.
39	2,3178	13	2				Cp,Te,Ma, Co,Ca.
40	2,2783	23	4	2,2810	30	1	Az,Mg.
41				2,2700	48	1	uM.
42	2,2651	17	4	2,2629	62	3	Qu,uM.
43	2,2467	15	1				Co,Fe
44	2,2344	28	1				Del.
45	2,1922	16	3	2,1927	10	1	Hä.
46				2,1333	75	2	uM,Cp.
47	2,1300	40	4	2,1276	28	2	Cp.
48	2,0741	12	1				Az.
49	2,0673	12	1				Ch.
50				2,0273	33	1	uM.
51	2,0162	12	2	2,0217	20	1	Ma.
52	1,9786	12	1	1,9786	13	1	Qu.
53	1,9648	15	2	1,9632	23	2	uM.
54	1,9592	19	3	1,9584	18	1	Ma,Ch,Az.
55	1,9144	15	2				?

Forts. Tabelle 6

Nr.	Erz mit etwa 10% uM. d	Int.	Häufigkeit	Erz mit viel uM. d	Int.	Haäufigkeit	
56	1,9049	15	1	1,9012	14	3	Co.
57	1,8908	15	2				ca.
58	1,8700	15	2	1,8717	10	2	Te,Ch.
59				1,8236	17	1	uM,Hä.
60	1,8185	28	3	1,8208	22	2	Az,Qu.
61	1,8040	13	2				Ca.
62	1,7859	16	3				Ma, Az.
63	1,7360	12	2				Co.
64	1,7054	15	1	1,7077	12	3	Te.
65	1,6891	14	2	1,6923	10	2	Ch,Ca.
66	1,6794	8	2				Del
67	1,6703	15	2	1,6695	13	2	Ma.
68				1,6659	12	1	uM.
69	1,6340	5	2	1,6340	12	2	Ch.
70	1,6075	10	3				Mg.
71	1,5666	8	2				Te,Co.
72				1,5558	10	1	uM.
73				1,5522	6	1	uM.
74	1,5412	33	2	1,5410	22	2	
75	1,5377	13	2	1,5375	12	2	Ca,Q
76	1,5116	28	1				Del.
77	1,5094	42	2	1,5096	55	2	Ch,Te,Ma.
78				1,5062	40	2	Te,Ma.
79				1,4754	10	1	Ma.
80	1,4721	10	2				Az.
81	1,3817	17	3	1,3810	18	2	Az.
82	1,3718	15	2	1,3712	20	2	Te,Q
83				1,2873	25	2	Co,uM.
84	1,2843	25	2	1,2843	22	2	Cp,Te,Ch,Q
85				1,2325	15	2	uM ?

uM = unbekanntes Mineral Cp = Cuprit Az = Azurit
Ma = Malachit Del = Delafossit Hä = Hämatit
Ca = Kalkspat Mg = Magnetit Te = Tenorit
Q = Quarz Ch = Kupferglanz Co = Covelin

Tabelle 7 Pulverlinie des unbekannten Minerals

Nr.	2θ	Int.	d in Å
1	16,22	100	5,4599
2	18,94	13	4,6815
3	19,50	9	4,5483
4	19,90	17	4,4578
5	26,11	7	3,5434
6	29,30	15	3,0455
7	30,48	12	2,9302
8	31,56	32	2,8324
9	32,25	85	2,7730
10	32,40	85	2,7608
11	34,81	10	2,5750
12	38,40	10	2,3421
13	39,67	48	2,2700
14	39,80	62	2,2629
15	42,33	75	2,1333
16	44,66	33	2,0273
17	46,20	23	1,9632
18	49,97	17	1,8236
19	55,08	12	1,6659
20	59,35	10	1,5558
21	59,50	6	1,5522
22	73,50	25	1,2873
23	77,36	15	1,2325

Erklärung zu den Röntgentafeln 6 und 7:

Zur Identifizierung der Minerale wurden Literaturwerte herangezogen, die bei den einzelnen Autoren mehr oder weniger differieren.

Um die Fehlergrenze zu erniedrigen und genauere Werte zu erhalten, wurden von den beteiligten Mineralen Eichaufnahmen gemacht. Alle Aufnahmen wurden unter gleichen Bedingungen gefahren, um später auch quantitative Aussagen machen zu können.

Die benutzte Cu-Röhre wurde bei allen Aufnahmen mit 40 kV und 24 mA belastet.

Die Herstellung der Proben machte erhebliche Schwierigkeiten wegen der engen Verwachsungen und Feinheit des unbekannten Minerals. Auf der angeschliffenen Oberfläche wurden die Stellen mit dem unbekannten Mineral und ohne das unbekannte Mineral markiert. Diese Stellen wurden oberflächlich ausgebohrt. Danach wurde wieder angeschliffen, die Stelle wieder markiert und wieder ausgebohrt. Dieses wurde mehrmals wiederholt. Da die Ausdehnung des unbekannten Minerals unter der Oberfläche nicht bekannt war, sind in allen Aufnahmen vom unbekannten Mineral zwangsläufig Gehalte der Begleitminerale zu finden. Aus mehreren auf diese Art hergestellten Aufnahmen wurden jeweils die vier günstigsten mit dem unbekannten Mineral und ohne das unbekannte Mineral herausgesucht und zusammengefasst. Dadurch ergaben sich die Röntgentafeln 1 und 2. Die Röntgenaufnahmen bestätigten den erzmikroskopischen Befund, nämlich die Anwesenheit von: Kupferglanz.

Es zeigte sich, dass es nicht möglich war, aus dem natürlichen Erz ein genügendes Konzentrat vom unbekannten Mineral zu erhalten, um damit eindeutig eine röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstanten durchzuführen. Es musste daher versucht werden, das unbekannte Mineral synthetisch herzustellen und damit weitere Versuche zu machen.

IV. Synthese des unbekannten Minerals und Untersuchungen der Syntheseprodukte

1. Synthetische Darstellung des unbekannten Minerals

Wie oben schon erwähnt wurde, handelt es sich bei dem unbekannten Mineral um ein Cu-Fe-Oxyd, das in schwefelreicher, also reduzierender Umgebung gebildet wurde. An den folgenden Experimenten wurde versucht, diese zur Synthese erforderlichen Bedingungen zu schaffen.

In HNO_3 wurde die gewünschte Mischung in Molekular-Prozent von Cu und Fe gelöst. Die Lösung wurde mit NaOH in geringem Überschuss versetzt, wobei Cu und Fe als Hidroxyde fallen. Es muss aber auf den NaOH-Überschuss geachtet werden. Der Niederschlag musste zur weiteren Benutzung völlig Na frei sein.

Der bei 70°C getrocknete und in Pastillenform gepresste Hidroxydniederschlag wurde im Autoklaven mit variablen Druck bei 300°C unterschiedlich lang erhitzt.

Die in Pastillenform gepressten Hidroxyde wurden in eine im hiesigen Institut entwickelte Bombe gebracht.

Der Rauminhalt dieser Bombe war 32 cm^3. Um gleichzeitig mehrere Hidroxydmischungen unter gleichen Bedingungen erhitzen zu können, wurden in die Bombe 4 Cu-Zylinder gebracht, die so konstruiert waren, dass alle vier Mischungen den gleichen Verhältnissen ausgesetzt waren.

2. Ausführung

Um zu optimalen Ergebnissen zu kommen, mussten zunächst alle Faktoren, die eventuell auf die Synthese Einfluss hatten, in weiten Grenzen variiert werden.

Es sind diese: die Mischungszusammensetzung, die Temperatur, der Druck, der p_H-Wert, das Reduktionsmittel und der Füllungsgrad der Bombe.

In der 1., 2. und 3. Versuchsreihe wurden, wie in Tabelle 8 und 9 ersichtlich ist, die Mischungszusammensetzungen variiert.

Tabelle 8 : Zusammenstellung der Synthesen 1 - 11

Nr.	B.Nr.	Cu/gr	Fe/gr	%Mo Fe	Druck at.	t°C	PH	Dauer	Füll	Cu/Fe
1	B.1	3,17	2,80	50	100	250°	7	172	60%	1/1
2	"	4,75	2,80	40	"	"	"	"	"	3/2
3	"	3,17	1,4	33	"	"	"	"	"	2/1
4	"	3,17	0,95	23	"	"	"	"	"	3/1
5	B.2	3,17	0	0	"	300	"	"	50	1/0
6	"	2,65	2,35	50	100	300	7	172	50	1/1
7	"	2,18	2,82	60	"	"	"	"	"	2/3
8	"	1,70	3,30	70	"	"	"	"	"	1/2
9	B.3	1,26	3,74	80	"	"	"	"	"	1/4
10	"	0,78	4,22	90	"	"	"	"	"	1/9
11	"	0	5,00	100	"	"	"	"	"	0/1

Tabelle 9: Röntgenographische Befunde der Synthesen 1 - 11

Präp. Nr.	
1	Hä (Hämatit) Te (Tenorit) (s.s.) Wüstit, Met.Fe (s.s.) Dela (Delafossit)
2	Hä. Te. Del. (s.) Fe 7 Linien des un. M.
3	Hä. Fe_2O_3 oder Mg. (s.s.) Del. 7 linien des un.M.
4	Hä. Sp. Cp. (Cuprit) Del. 5 linien des un.M.
5	Tenorit
6	wie Nr. 1
7	Hä. Te. Del.
8	Hä. Te. Del.
9	Hä. Del. Cp.
10	Hä. Del. s. Met. Cu.
11	Hämatit

s.s. = sehr schwach
s. = schwach
Sp. = Spuren
Mg. = Magnetit

Um den erforderlichen Druck in der Bombe zu erreichen, wurde eine entsprechende Menge Wasser hinzugefügt (siehe Literatur, Kennedy 1950). Ausserdem wurden die Bomben noch mit Fe-Pulver beschickt, um ein reduzierendes Medium zu erhalten. Damit die Zusammensetzung der Reaktionspartner sich nicht verändere, wurde das Fe-Pulver isoliert vom Präparat in die Bombe eingebracht. Zur Reduktion musste eine gewisse Menge H-Ionen vorhanden sein. Diese wurde durch Zugabe einiger Tropfen HCl zum Fe-Pulver erzeugt. Die Druckangabe in der Tabelle 8 wurde nach Kennedy (1950) berechnet. Die Menge des entstandenen Wasserstoffes ist nicht genau berechenbar und wurde deshalb bei der Druckberechnung nicht berücksichtigt. Der tatsächlich in der Bombe herrschende Druck ist um den Partialdruck des Wasserstoffes höher als der in Tabellen angegebene Wert.
Wie die Tabelle 9 zeigt, sind bei den Präparaten 2, 3, und 4 Reflexe beobachtet worden, die auf das unbekannte (natürliche) Mineral deuteten. Diese Reflexe sind am intensivsten im Präparat 3 (= grösster Prozentsatz des unbekannten Minerals). Deswegen wurden im Folgenden mit Präparaten dieser Zusammensetzung weitere eingehende Syntheseversuche durchgeführt.
In Tabelle 9 ist der röntgenographische Befund der 11 vorgenannten Präparate angegeben und in der folgenden Tabelle 10 sind 3 Präparate (Nr. 3, 6=1, und 9) herausgegriffen und mit dem Ergebnis der röntgenographischen Identifizierung gegenübergestellt worden.

Zur Identifizierung wurden Pulverdiagramme nach G.H. Harcourt (1942), American Mineralogist, 27, und eigene Vergleichsaufnahmen benutzt.
Ausser dem unbekannten Mineral bildeten sich in geringerer Menge Tenorit, Hämatit, Delafossit. Diese Verhältnisse ergaben sich bei einem Fe-Zusatz bis 50%. Bei Fe-Gehalt über 50% bildete sich Delafossit und Eisengalnz. Bei allen diesen Versuchen ist jedoch nie ein Kupfer-Ferrit, $CuFe_2O_4$, beobachtet worden. Bei stark reduzierender Atmosphäre kristallisierte das Kupfer als Metall aus.

Tabelle 10: Pulver-Aufnahmen der Syntheseprodukte

Nr.	Präparat Nr.3 mit 33% Fe-Beteiligung			Präparat Nr.6 u.1 mit 50% Fe-Beteiligung			Präparat Nr.9 mit 80% Fe-Beteiligung		
	d/Å	Int.	Mineral	d/Å	Int.	Mineral	d/Å	Int.	Mineral
1a				3,6896	18	Hä.	2,9916	9	Cp. ?
1	5,4953	24	uM.	2,8660	47	Del.	2,9051	10	Del.
2	3,7047	25	Hä, uM.	2,7009	39	Hä.	2,8571	29	Del.
3	2,9818	10	Mg, Fe_2O_3	2,5128	90	Hä,Te,Del.	2,8150	28	uM.
				2,3224	34	Te.	2,6945	18	Hä.
4	2,8987	19	Del.						
	2,7759		uM.	2,2424	24	Del.	2,5995	13	uM.
5	2,7575	20	uM.	2,1572		FeO,Hä.	2,5088	90	Hä,Del.
6	2,7088	75	Hä, Fe_2O_3	2,001	8	Fe ?	2,2392	28	Del.
				1,8624	10	Te.	2,2040	7	Hä.
7	2,5390	19	Fe_2O_3 od.Mg.	1,8416	13	Hä.	1,9918	19	Fe ?
8	2,5252	57	Hä,Del.	1,6966	26	Hä,Te.	1,8363	12	Hä.
9	2,4766	13	FeO ? uM.	1,6620	15	Del.	1,6879	11	Hä.
				1,5172	26	Te,Del, FeO ?	1,6609	25	Del.
10	2,4713	14	uM.				1,5158	22	Del.
11	2,2778	15	uM.	1,4843	13	Hä.	1,4847	12	Hä.
12	2,2144	22	Hä,uM.	1,4535	13	Hä.	1,4523	13	Hä.
13	2,0887	10	net.Cu.	1,4371		Del.	1,4363	17	Hä,Del.
14	2,0850	10	Fe ?	1,3412		Hä,Te, Del.	1,3399	15	Del.
15	1,8454	30	Hä.				1,2980	14	Hä,Del.
16	1,6972	36	Hä.				1,2570	14	Hä.
17	1,5993	10	Hä.						
18	1,4882	25	Hä, Fe_2O_3						
19	1,4560	25	Hä.						
20	1,3206	12	uM.						

Hä. = Hämatit Del. = Delafossit

uM. = Unbekannte Te. = Tenorit

Mg. = Magnetit

Bei den Präparaten Nr. 14 - 25 sind der Füllungsgrad, Versuchsdauer, Druck und Temperatur und die HCl- und Fe-Menge variiert worden. Statt kleinräumiger Bomben wurden jetzt solche mit dem dreifachen Rauminhalt verwendet.

Bei den ersten Versuchen ist das Material in einen Cu-Zylinder gegeben worden, der durch ein waagerechtes Cu-Blech in zwei Kammern getrennt war; in die untere Kammer kam das Fe-Pulver, in die obere das Versuchsmaterial. In der Tabelle 11 sind die Füllungen für die Präparate 12 - 30 zusammengestellt.

Aus dieser und der folgenden Tabelle 12 ist ersichtlich, dass trotz Variierung aller Bedingungen kein Produkt, das zu 100% aus dem ubekannten Mineral bestand, erzielt werden konnte, sondern sich je nach den Versuchsbedingungen ein Gemisch von Tenorit, Hämatit, Delafossit, zuweilen metallisches Kupfer gemeinsam mit dem unbekannten Mineral bildete.

Als Beispiel für die vorher beschriebenen Synthesevers uche sind die vollständigen Röntgendiagramme der vier Präparate Nr. 14, 18, 19 und 24 in der Tabelle 13 mit der Zuordnung der einzelnen Linien zu den entstandenen Mineralien zusammengestellt worden.

Bei Präparat 24 ist Natriumbikarbonat als Reduktionsmittel benutzt worden. Die Malachitbildung bei diesem Versuch ist auf die Anwesenheit dieses Reduktionsmittels zurückzuführen.

Der gebildete Malachit erschwerte wegen seiner Leichtlöslichkeit die chemische Analyse Darauf soll später noch näher eingegangen werden.

Daneben wurde versucht, Präparat 12 und 13, das Cu-reichste Produkt, rein synthetisch als Vergleichs-material herzustellen.

Bei 100% Cu-Gehalt liess sich aufgrund der röntgeno-graphischen Untersuchungen feststellen, dass eine Gitterdeformation des Tenorits vorliegt; es ergaben sich Reflexe, die nicht mit den bekannten Tenorit-Reflexen übereinstimmten.

Mit Hilfe der chemischen Analyse und Wassergehaltsbestim-mungen nach der Penfield-Methode und durch Glühen des Präparates stellte sich heraus, dass es 0,7% Wasser enthält. Die neu hinzugekommen-en Reflexe sind evtl. darauf zurückzuführen.

Tabelle 11 Zusammenstellung der Synthesen 12 - 30

Nr.	Präparat	Mischung	Versuch Dauer St.	Reduktion %	Temperatur C°	Ph	Bomben Nr.	Füllung %	Druck ca.
1	12	100% Cu	92	20	200	5-6	4	50	100
2	13	100% Cu	263	20	300	5-6	5	30	100
3	14	33% Fe	166		300	5-6	6	50	100
4	15	33% Fe	360	30	300	5-6	8	30	100
5	16	33% Fe	146	30	300	6	9	30	100
6	17	33% Fe	146	20	300	5-6	10	30	100
7	18	33% Fe	180	30	300	6	11	30	100
8	19	33% Fe	360	20	300	7	12	30	100
9	20	33% Fe	360	20	320	7	13	30	100
10	21	33% Fe	432	20	300	6	14	30	100
11	22	33% Fe	360	20	300	6	15	30	100
12	23	33% Fe	360	20	310	6	16	30	100
13	24	33% Fe	336	30	300	6	17	30	100
14	25	33% Fe	336	20	300	6	18	30	100
15	26	100% Fe	48	10	300	6-7	19	50	100
16	27	100% Cu	48	10	300	6-7	20	50	100
17	28	100% Cu	48	10	300	7		50	100
18	29	100% Cu	90	10	300	7		50	100
19	30	100% Fe	90	10	300	7		50	100

Die erforderliche -enge H, um Cu und Fe hidroxyde zu Metallen zu reduzieren, wurde 100% angenommen.

Tabelle 12 Röntgenographische Befunde der Synthesen 12 - 30

Nr.	Präparat-Nr.	
1	12	Tenorit mit 0,7% H_2O
2	13	Tenorit mit 0,7% H_2O
3	14	Te, Del, CP. s.s. Hä. 11 Reflexe von uM.
4	15	Te. (s.) F_2O Del. Hä. 8 Reflexe von UM.
5	16	Hä, Fe_2O_3 (Mag) Te, Cp, Met, Cu, Del. 11 Reflexe von uM.
6	17	Hä, Del. (s.) T. 12 Reflexe von uM.
7	18	Hä, Fe_2O_3, Te, Del, Sp. Met, Cu. 17 Reflexe von uM.
8	19	Hä, Fe_2O_3 od. Mag, Del, Te. 11 Reflexe von uM.
9	20	Hä, Fe_2O_3 od. Mag, Del, Sp. Cp, Te. (Sp) Met,Cu Sp. FeO 12 Reflexe von uM.
10	21	Hä, FeO? Cp, Te, Del. 11 Reflexe von uM.
11	22	Hä, Te, Sp.Malachit, Sp.Del. 16 Reflexe von uM.
12	23	Hä, Te, Del. 11 Reflexe von uM.
13	24	Hä, FeO? Malachit, Cp, Te, Del. 15 Reflexe von uM.
14	25	Hä, s. Te, Cp, Del, Sp.Cu. 14 Reflexe von uM.
15	26	Hämatit
16	27	Tenorit mit 0,7% H_2O
17	28	Tenorit mit 0,7% H_2O
18	29	Tenorit mit 0,7% H_2O
19	30	Hämatit

Te = Tenorit Del = Delafossit Mg = Magnetit
Cp = Cuprit Hä = Hämatit
s. = schwach s.s. = sehr schwach Sp. = Spuren

Tabelle 13

Präparat Nr.14				Präparat Nr.18			
Nr.	d Å	Int.	Mineral	Nr.	d Å	Int.	Mineral
1	5,4599	45	uM.	1	5,4595	60	uM.
				2	4,8490	20	Hä,Mag.
2	4,6766	8	uM.	3	4,6815	10	uM.
				4	4,2467	10	Got ?
3	2,8895	13	uM.	5	3,6835	12	Hä.
				6	3,3447	35	uM.
4	2,8500	65	Del.	7	2,9664	26	Mag.
				8	2,8877	39	uM.
5	2,7625	35	uM.	9	2,8202	11	Del.
				10	2,7625	32	uM.
6	2,7526	30	uM.	11	2,7542	30	uM.
				12	2,7255	11	uM.
7	2,5960	19	uM.	13	2,7024	27	Hä,Got ?
				14	2,5286	95	Mag.
8	2,5128	97	Te,Del,Hä.	15	2,5252	77	Hä,Te,Del.
				16	2,4661	45	uM.
9	2,4661	76	uM.	17	2,4609	32	FeO? Got
				18	2,4224	21	Mag.
10	2,3212	22	Te.	19	2,4161	13	uM.
				20	2,3822	25	uM.
11	2,2629	28	uM.	21	2,3109	13	Te.
				22	2,2695	20	Del.
12	2,2392	45	Del.	23	2,2629	20	Got ? uM.
				24	2,0988	21	Mag.
13	2,1348	16	Cp.	25	2,0933	20	uM.
				26	2,0868	75	Cu ?
14	1,9951	14	uM.	27	2,0814	43	Cu ?
				28	2,0128	11	Fe ?
15	1,8205	14	Te.	29	1,8653	15	Te.
				30	1,8419	11	Hä.
16	1,8137	12	uM.	31	1,8077	37	Cu,Met.
				32	1,8037	29	Got.
17	1,7036	14	uM.	33	1,7564	10	uM.
				34	1,7128	11	Got, Mach.
18	1,6609	30	Del.	35	1,7089	17	Te.
				36	1,6952	15	Hä.
19	1,5163	30	Cp,Te,Del.	37	1,6515	9	Got, Del.
				38	1,6150	42	Mag.
20	1,4539	10	uM.	39	1,6111	21	Mag.
				40	1,5759	13	Te.
21	1,4336	15	Del.	41	1,5091	15	Del.
				42	1,5060	15	Te.
22	1,3386	15	Del.	43	1,4886	14	uM.
				44	1,4839	30	Hä,Mach.
23	1,2989	13	Del.	45	1,4809	21	uM.
				46	1,4415	11	Hä.
24	1,2873	12	Cp.	47	1,4180	10	Got.
				48	1,3747	15	Te.
				49	1,3725	14	Del.
				50	1,2858	11	Te.
				51	1,2805	15	uM.
				52	1,2780	23	Mag.
				53	1,2745	16	uM.
				54	1,2645	19	uM.
				55	1,2614	14	uM.

Forts. Tabelle 13

Präparat Nr.19				Präparat Nr.24			
Nr.	dÅ	Int.	Mineral	Nr.	dÅ	Int.	Mineral
1	5,4532	58	uM.	1	5,4532	55	uM.
2	4,8333	16	γFe_2O_3 (Mg)	2	4,7160	10	Hä.
3	4,6864	11	uM.		4,6640	10	uM.
4	3,6775	11	Hä.	4	3,6745	19	Hä.
5	3,4189	10	uM.	5	3,4241	10	uM.
6	2,9606	19	γFe_2O_3 Mg.	6	3,2828	13	uM.
				7	3,0054	10	Cp.
				8	2,9838	11	Hä,Mg.
				9	2,9190	10	uM.
				10	2,9008	11	uM.
7	2,8987	12	uM.	11	2,8891	12	uM.
8	2,8376	12	Del.	12	2,8535	19	Del,Mach.
9	2,7575	32	uM.	13	2,8464	13	Del.
10	2,6993	20	Hä.	14	2,7542	43	uM.
11	2,5265	75	Hä,Mg,Te.	15	2,6961	50	Hä.
12	2,4557	15	γFe_2O_3, uM.	16	2,5128	85	Te,Hä,Del.
				17	2,4596	38	Cp.
				18	2,3185	38	Te,Mach.
13	2,3235	20	Te.	19	2,3103	35	Te.
14	2,2629	25	Del,uM.	20	2,2640	28	Del.
15	2,2015	13	Hä.	21	2,2570	28	uM.
16	2,0979	19	γFe_2O_3, Mg.	22	2,2413	20	Del.
				23	2,2355	17	Del, uM.
				24	2,2051	16	Hä.
				25	2,2008	16	Hä.
				26	2,1314	19	Cp.
17	2,0942	21	uM.	27	1,8610	13	Te.
18	2,6878	47	Cu ?	28	1,8394	19	Hä.
19	2,0128	17	Fe ?	29	1,8155	10	uM.
20	1,8660	11	Te.	30	1,7571	10	uM.
21	1,8398	11	Hä.	31	1,7075	15	Te,uM.
22	1,8276	12	uM.	32	1,6937	20	Hä,Te.
23	1,8070	24	Te.	33	1,5983	8	Hä.
				34	1,5653	10	Te.
24	1,7125	15	Mg, γFe_2O_3	35	1,5447	9	uM.
25	1,7089	15	Hä,Te.	36	1,5163	12	Cp,Te,Mach.
26	1,6142	18	Mg, γFe_2O_3	37	1,5038	11	Te.
				38	1,4843	13	Hä.
				39	1,4515	11	uM.
27	1,6101	15	Mg,uM.				
28	1,5032	16	Te,Del.				
29	1,4839	35	Hä,Mg.				
30	1,3382	13	Del.				
31	1,2702	11	Mg.				

uM. = Unbekanntes Mineral
Del = Delafossit
Te. = Tenorit
Hä. = Hämatit
Cp. = Cuprit
Got = Goetit
Mg. = Magnetit
Mach = Malachit

3. Röntgenographische Untersuchungen am synthetischen unbekannten Mineral

Wie im letzten Abschnitt besprochen wurde, war es nicht möglich, das unbekannte Mineral ohne Fremdbeimengungen zu synthetisieren. Diese Beimengungen erschwerten die röntgenographische Identifizierung erheblich. Ausserdem ergaben sich Schwierigkeiten durch die nicht übereinstimmenden Angaben verschiedener Autoren für diese beigemengten Mineralien. Deshalb wurde in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der in Frage kommenden Reflexe für das unbekannte Mineral aus den gesamten Syntheseversuchen gemacht.
Diese Werte wurden auch mit denen des natürlich vorkommenden unbekannten Minerals verglichen und wie aus der Tabelle ersichtlich ist, traf für alle Werte Übereinstimmung zu. Der errechnete Mittelwert wurde dann für die kristallographische Identifizierung benutzt.

Erklärung zur Tabelle 14 ; 15

In der ersten Spalte stehen die Mittelwerte der d-Werte aus den gesamten Syntheseversuchen. In der folgenden Spalte die mittleren Intensitätswerte und in 12 weiteren Spalten, entsprechend den 12 Syntheseversuchen, die Abweichung dieser d-Werte vom mittleren d-Wert.
In der letzten Spalte ist der aus 8 natürlichen Präparaten gemittelte d-Wert des natürlichen unbekannten Minerals angegeben.

Aus den in der vorangegangenen Tabelle zusammengestellten d-Werten wurden mögliche Elementarlängen herausgesucht und diese in den verschiedenen kristallographischen Systemen ausprobiert.

Für das hexagonale System ergab vollständige Übereinstimmung der beobachteten d-Werte mit berechneten d-Werten für die hexagonalen Gitterkonstanten a_o = 12,74 und c_o = 10,90 Å.

In der Tabelle 15sind die beobachteten d-Werte vom unbekannten Mineral den berechneten für die entsprechenden Flächen gegenübergestellt.

Tabelle 14 Pulverlinie vom unbekannten Mineral

Nr.	Mittlerer d / Å	Mittlere Int.	Präp. Nr. 14	Präp. Nr. 15	Präp. Nr. 16	Präp. Nr. 17	Natürliche Vorkommen
1	5,4566	80	+0,0033	+0,0033	+0,01	+0,024	+ 0,0033
2	5,0464	11	-	-	-	-	- 0,01
3	4,6815	13	-0,005	-	-	-	+
4	4,5483	9	-	-	-	-0,01	+
5	3,6896	10	-	+	-	-	- 0,012
6	3,4100	7	-	-	-	-	-
7	3,3408	10	-	-	-	-	+
8	3,0455	15	-	-	-	-	+
9	2,9302	12	-	-	+0,03	-	+
10	2,8941	14	-	-	-0,03	-	+
11	2,8324	21	-	-	-0,012	-0,01	+
12	2,7608	85	+0,002	+	+0,006	+0,004	+
13	2,5750	10	+0,01	-	+0,022	+0,02	+
14	2,3421	10	-	-	-	-0,001	+
15	2,3216	34	-0,0006	-	+0,003	-	+0,02
16	2,2700	48	-	-0,005	-	-	+
17	2,2645	29	-0,002	+0,001	+0,004	+0,004	+
18	2,1333	75	+0,001	+0,05	-	+0,06	+
19	2,0273	33	-	-	+0,05	+0,05	+
20	2,0264	30	-	-	-	-0,03	+
21	1,9632	23	+0,03	-	+0,03	+0,03	+
22	1,9019	15	-	-		-	+
23	1,8236	17	+0,003	-	-0,004	-0,014	+
24	1,8167	10	+0,003	-0,01	+	+	-
25	1,7390	17	-	-	-	-	-
26	1,7075	18	-0,004	+0,007	+	+0,002	+
27	1,6659	12	+0,005	-0,004	-0,002		+
28	1,5558	10	-	-	-		+
29	1,5522	6	-	-	-		+
30	1,3766	18	-	-	-	-0,03	+
31	1,2873	25	+	+	-		+
32	1,2727	14	-	+0,006	+0,005	+0,003	-
33	1,2641	16	-	-	-	-	-
34	1,2325	15	-	-	-	-	+

Forts. Tabelle 14

Nr.	Mittlerer d / Å	Mittlere Int.	Präp. Nr. 18	Präp. Nr. 19	Präp. Nr. 20	Präp. Nr. 21	Natürliche Vorkommen
1	5,4566	80	+0,0033	-0,003	+	+	+0,0033
2	5,0464	11	-	-0,01		-	-0,01
3	4,6815	13	+	-0,02	-0,01	-0,02	+
4	4,5483	9	+0,14	-		-0,12	+
5	3,6896	10	-0,003	-0,009	-	-	-0,012
6	3,4100	7	-0,05	-	-	-	-
7	3,3408	10	+0,004	-	-0,01	-	+
8	3,0455	15	-0,08	-	-0,02	-0,02	+
9	2,9302	12	+0,03	+0,03	+0,03	-	+
10	2,8941	14	-0,01	-0,003	-0,01	-	+
11	2,8324	21	-0,01	-0,02	-0,016	+0,02	+
12	2,7608	85	+0,002	-0,004	+	+	+
13	2,5750	10	-	-	-	-0,06	+
14	2,3421	10	+0,04	-	-	-	+
15	2,3216	34	-0,01	-0,001	+0,001	+	+0,02
16	2,2700	48	+	-0,004	-0,005	-0,009	+
17	2,2645	29	-0,002	+0,001	-	-	+
18	2,1333	75	-0,04	-0,04	+0,004	+	+
19	2,0273	33	-	-0,01	+	-	+
20	2,0264	30	-0,013	+	+	-	+
21	1,9632	23	-	-	-	-	+
22	1,9019	15	-	-0,03	-	-0,02	+
23	1,8236	17	-	-0,005	-0,01	-	+
24	1,8167	10	-0,009	-0,001	-0,01	-	-
25	1,7390	17	+0,011	-	-	-	-
26	1,7075	18	+0,001	+0,003	+0,001	-0,009	+
27	1,6659	12	+0,014	-	-	-0,001	+
28	1,5558	10	-	-	-		+
29	1,5522	6	-	-	-	-0,01	+
30	1,3766	18	-0,002	-	-0,002	+0,001	+
31	1,2873	25	-0,002	+	-	+	+
32	1,2727	14	+0,005	+	+0,005	-0,001	-
33	1,2641	16	+	-	+	-	-
34	1,2325	15	-	-	-	+	+

Forts. Tabelle 14

Nr.	Mittlerer d / Å	Mittlere Int.	Präp. Nr. 22	Präp. Nr. 23	Präp. Nr. 24	Präp. Nr. 25	Natürliche Vorkommen
1	5,4566	80	-0,023	-0,003	-0,003	+0,01	+0,0033
2	5,0464	11	+	-		+0,01	-0,01
3	4,6815	13	-0,04	-	-0,02	0,02	+
4	4,5483	9	-0,1	-	-		+
5	3,6896	10	-	-	-0,01	+	-0,012
6	3,4100	7	-0,009	-	+0,01	+0,01	-
7	3,3408	10	-	-	-0,06	+0,08	+
8	3,0455	15	-	-	-0,035	-	+
9	2,9302	12	-0,05	-	+0,05	+0,008	+
10	2,8941	14	-0,01	+0,002	+0,006	-0,03	+
11	2,8324	21	+0,004	-0,0005	+0,01	-0,01	+
12	2,7608	85	-0,01	+	+	+	+
13	2,5750	10	-	-0,05	-	-0,02	+
14	2,3421	10	-		-	-	+
15	2,3216	34	-0,01		-0,003	-	+0,02
16	2,2700	48	-	-0,003	+	-0,003	+
17	2,2645	29	-0,003	+	+	+	+
18	2,1333	75	-	-	+	-	+
19	2,0273	33	+	-	-	-0,02	+
20	2,0264	30	+	+	-	-	+
21	1,9632	23	-	-	-	-	+
22	1,9019	15	-0,04	-	-0,005	-	+
23	1,8236	17	-0,006	-		+	+
24	1,8167	10	+	+0,001		-0,001	-
25	1,7390	17	-	+0,04	-	-	-
26	1,7075	18	+	+	+	+	+
27	1,6659	12	-	-	-	-0,005	+
28	1,5558	10	+0,02	-	+0,01	-	+
29	1,5522	6	+	-	-0,006	-	+
30	1,3766	18	-0,001	+0,01	-	-	+
31	1,2873	25	-	-	-	-	+
32	1,2727	14	-	-	-	-	-
33	1,2641	16	+	-	-	-	-
34	1,2325	15	-	-	-	-	+

Tabelle 15 Indizierungspulver
Linie des unbekannten Minerals

Nr.	Beobachtet d	(hkl)	Berechnet d	
1	5,4566	(111)	5,3880	
2	5,0464	(002)	5,0464	
3	4,6815	(021)	4,740	
4	4,5483	(012)	4,59	
5	4,4578	(111)	5,602	Fek (111)
6	3,6896	(300)	3,676	oder (022)
7	3,4100	(031)	3,455	
8	3,3408	(003)	3,362	
9	3,0455	(221)	3,036	oder (130)
10	2,9302	(113)	2,974	
11	2,8941	(131)	2,928	
12	2,8324	(023)	2,872)	
13	2,7608	(400)	2,758	Fek (003) Verschiebung?
14	2,5750	(132)	2,618	
15	2,3421	(141)	2,342	(114) d= 2,346
16	2,3216	(223)	2,312	
17	2,2645	(232)	2,262	
18	2,2700	(133)	2,264	
19	2,1333	(043)	2,1325	(330)
20	2,0273	(233)	2,02	(323)
21	2,0264	(053)	2,017	(005)
22	1,9632	(143	1,952	
23	1,9019	(025)	1,895	
24	1,8236	(125)	1,818	
25	1,8167	(340)	1,788	(372)
26	1,7390	(251)	1,740	
27	1,7075	(153)	1,707	(342)
28	1,6659	(054)	1,66	(161) (252)
29	1,5558	(154)	1,557	(351)
30	1,5522	(145)	1,546	
31	1,3766	(416)	1,38	(800) d = 1,38 (361) d = 1,373
32	1,2873	(180)	1,29	
33	1,2727	(083)	1,278	
34	1,2641	(551)	1,263	
35	1,2325	(371	1,23	(436) d = 1,236

4. Untersuchung des Synthetischen Produktes

a) Physikalische Untersuchung

Wie bei der Besprechung der Eigenschaften des natürlichen unbekannten Minerals gesagt wurde, tritt auch bei dem synthetischen Produkt bei Erhitzen über 350°C Zersetzung ein. Diese Zersetzung lässt sich durch röntgenographische Beugungsaufnahmen nicht verfolgen, da das Zersetzungsprodukt wahrscheinlich den Mineralien entspricht, die bei der Synthese als Fremdbeimengungen entstehen, z.B. Tenorit, Hämatit, Delafossit etc. Fest steht, dass die Zersetzung bei 350°C eintritt und bei 800°C eine vollständige Zersetzung erreicht wird. Erst in diesem Stadium beobachtet man durch röntgenographische Untersuchungen Ferrit und Erhöhung des Magnetitanteils. Hierfür sind zwei Beispiele in der folgenden Tabelle 16zusammengestellt.

b) Chemische Untersuchungen

An dem synthetisch hergestellten Material wurden Lösungsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt, um das unbekannte Mineral für chemische Analysen zu isolieren.

Das Syntheseprodukt wird von Wasser auch bei erhöhter Temperatur nicht angegriffen. Tabelle 17 .

Dagegen ist es gut löslich in Ammoniak, wie man am Präparat 34 in Tabelle17 sieht. Präparat 34 ist der Rückstand von Präparat 25 nach Lösung in Ammoniak.

Man ersieht aus der Tabelle 16 , dass ausserdem auch Cuprit und Tenorit angegriffen werden.

Weiter zeigt sich, dass sich bei der Behandlung des Syntheseproduktes mit NH_3 Eisenhydroxyd bildet, das sich nach dem Trocknen röntgenographisch als Goethit nachweisen lässt.

Das Eisenhydroxyd muss aus der Zersetzung des unbekannten Minerals stammen, das als einziges der von NH_3 angegriffenen Mineralien eisenhaltig ist.

Das unbekannte Mineral ist säurelöslich. In 2n HCl wird es zusammen mit den anderen Gemengteilen angegriffen. Nur metallisches Kupfer, Delafossit und Hämatit sind hier eine begrenzte Zeit beständig.

KCN greift das unbekannte Mineral stark und die übrigen Bestandteile mässig an.

In NH_4Cl lösen sich die Nebenbestandteile, Cuprit und Malachit. Das unbekannte Mineral, Tenorit, Delafossit und Hämatit bleiben übrig. Tabelle 18 gibt den Einfluss des NH_4Cl bei Variation der Zeit und der Konzentration an.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Kontrolle findet man in Tabelle 18 :

Tabelle 18

Nr.	Präparat Nr.	NH_4Cl in	Dauer/h	Lösung Dauer	Befund
1	25	1/4 N.	2 Min.	-	
2	25	1/4 N.	8 Min.	-	
3	25	1/2 N.	4 Min.	-	Keine Änderung !
4	25	1/2 N.	18 Min.	-	
5	25	1 N.	18 Min.	-	
6	24	2 N.	5 Min.	-	
7	24	2 N.	15 Min.	-	Malachit und Cuprit sind angegriffen worden.
8	24	3 N.	5 Min.	-	
9	24	3 N.	15 Min.	-	Malachit und Cuprit sind stark angegriffen worden.
10	22	2 N.	90 Min.	-	Zurückbleibende Minerale sind unbekannt. Tenorit, Hämatit.
11	22	2 N.	36 St.	-	Tenorit, Hämatit und unbekannte Minerale
12	22	4 N.	36 St.	-	Hämatit, Tenorit, unbekannte Minerale und Magnetit
13	22	8 N.	36 St.	-	Hämatit, Fe_2O_3, Tenorit u. unbekannte Minerale sowie Magnetit.

Die Lösungsversuche in NH_4Cl sind in der Tabelle 19 noch einmal ausführlicher dargestellt.

Zusammenfassend kann man über die Lösungsversuche Folgendes sagen:

1) Alle Säuren lösen das unbekannte Mineral und Nebenprodukte (ausser Hämatit, Delafossit und metallisches Kupfer).

2) KCN löst das unbekannte Mineral stark und Cuprit, Tenorit und Delafossit schwach.

3) NH_3 löst Cuprit, Tenorit, Malachit und das unbekannte Mineral, letzteres unter Ausscheidung von Eisenhydroxyd. Dadurch wird die Bestimmung des von dem Lösungsversuch als Goethit vorliegenden Eisens erschwert.

4) NH_4Cl löst das unbekannte Mineral nicht, greift jedoch Malachit und Cuprit mehr oder minder stark an. (Tabelle: 14)

Tabelle 16

Nr.	Präparat Nr. 31 Präparat Nr. 18 800 C°			Präparat Nr. 32 Präparat Nr. 23 bei 400 C°		
	d	Int.	Id.	d	Int.	Id.
1	4,8360	25	Mag,Fer.	3,6745	28	H.
2	2,9838	25	Mag.	2,9721	9	Mg,Fr.
3	2,8202	15	Del.	2,9472	10	Fer.
4	2,7493	28	Mg,H ?	2,9218	11	Del.
5	2,6829	23	H.	2,6914	75	H.
6	2,5231	100	Mg, H, Fr.	2,5127	60	H,Fer.
7	2,4912	53	Del.	2,2035	22	H,Del.
8	2,4192	19	Mg.	2,1922	15	H.
9	2,4130	19	Mg.	2,0001	11	Mg.
10	2,3218	95	Te.	1,8380	32	H.
11	2,0624	17	Mg.	1,6926	33	H,Mg.
12	1,9943	16		1,5963	16	H,Mg,Te.
13	1,8663	40	H,Te,Fer.	1,4899	12	H.
14	1,7113	16	Mg,Fer.	1,4835	27	Mg.
15	1,6963	12	Del, Te.	1,4813	20	Mg.
16	1,5818	23	H,Te,Fer.	1,4523	24	H.
17	1,5056	32	Del.	1,3479	11	
18	1,5021	24	Te.	1,2587	10	H.
19	1,4912	22	Mg,H.			
20	1,4535	14	Del,H.			
21	1,4152	17	Te.			
22	1,4097	21				
23	1,4061	16				
24	1,3753	27	Te.			
25	1,2649	16	H,Te.			
26	1,2624	15	Te.			

Tabelle 17

Nr.	Präparat Nr.33 Präparat Nr.24 St.in H_2O			Präparat Nr.34 Präparat Nr.25 in HH_3		
	d	Int.	Id.	d	Int.	Id.
1	5,4332	58	uM.	4,0678	13	H.
2	4,8543	13	H.	4,0404	13	
3	4,4313	12	uM.	3,7047	12	H.
4	3,6686	20	H.	3,6775	20	H.
5	3,4112	14	uM.	2,8571	21	Del.
6	3,0414	15	Cp.	2,6969	39	H.
7	2,8968	20	uM.	2,5142	61	H,Te.
8	2,8598	20	Del,Mal.	2,3109	10	Te.
9	2,8544	23	Del.	2,2402	13	Got.
10	2,7583	36	uM.	2,2066	16	H, Got.
11	2,6953	47	H.	2,0010	19	Fer.
12	2,5142	81	Te,H,Del.	1,8430	15	H,Del.
13	2,3178	45	Te,Mal.	1,8384	14	H.
14	2,2629	30	Del.	1,6946	14	Del,Te.
15	2,2360	22	Del,uM.	1,6917	15	Del,Te.
16	2,2046	21	H.	1,6636	11	Del.
17	2,0047	13	Cp.	1,6575	12	Got.
18	1,8653	18	Te.	1,6070	11	H,Got.
19	1,8617	18	Te.	1,5167	13	Del.
20	1,8398	19	H.			
21	1,8185	15	uM.			
22	1,7080	17	Te,uM.			
23	1,6950	24	H,Te.			
24	1,6603	14	Del.			
25	1,6022	14	H.			
26	1,5158	16	Co,Te,Mal.			
27	1,5038	15	Te.			
28	1,4854	20	H.			
29	1,4535	15	uM.			

Tabelle 19

Präparat Nr. 22 bie =2N.HH_4el
39 St.

Nr.	d	Int.	Id.
1	5,4466	95	uM.
2	5,0430	10	uM.
3	4,6815	12	uM.
4	3,4163	12	uM.
5	2,8877	17	uM.
6	2,7509	85	uM.
7	2,7224	26	uM.
8	2,5197	124	H,Te,Tel,Mg.
9	2,3155	135	Te.
10	2,2624	58	uM.
11	2,1105	8	Mg,H.
12	2,0299	9	Fer.
13	2,0072	10	Fer.
14	1,9576	11	uM.
15	1,8997	8	Te,uM.
16	1,8645	80	H.
17	1,8137	18	Cu.
18	1,7089	36	Te.
19	1,5788	37	Te.
20	1,5034	54	Te.
21	1,4161	40	G
22	1,4076	50	Te.
23	1,3748	52	Te.
24	1,3026	20	Del.
25	1,2638	28	uM.
26	1,2621	28	uM.
27	1,2605	24	uM.

c) Quantitative Analyse des unbekannten Minerals

Auf Grund der Ergebnisse der Lösungsversuche konnte die quantitative Bestimmung des synthetisch hergestellten Minerals begonnen werden. Die Analyse verlief in folgender Weise:

1) Das Bombenprodukt wird mit 2_n NH_4Cl 36 Stunden behandelt. Danach besteht der Rückstand aus dem unbekannten Mineral, Tenorit, Hämatit und Delafossit (Tabelle: 19). Der Tenorit-Gehalt wird mit Hilfe röntgenographischer Methoden (Impuls- und Intensitätsmessungen) bestimmt. Auf eine parallel laufende Kontrolle des Hämatitgehalts wird später genauer eingegangen.

2) Der Rückstand wird 30 Minuten in 1/2 n HCl gelöst. (Für 0,5 g Material 200 ml HCl-Lösung)..

3) Im Rückstand verbleiben Hämatit, Delafossit und je nach Bombenprodukt Cu-Metalle. In Lösung gegangen sind das unbekannte Mineral und Tenorit.

4) Vor der Lösung 3) wird eine quantitative Analyse angefertigt. Nach Abzug des bekannten Tenorit-Anteils ist es möglich, die chemische Zusammensetzung des unbekannten Minerals zu bestimmen.

d) Quantitative röntgenographische Tenorit- und Hämatit-Bestimmung

Während des zuletzt beschriebenen chemischen Analysenganges wurden laufend röntgenographische Kontrollaufnahmen gemacht. Vor und nach jedem chemischen Arbeitsgang wurden Röntgenaufnahmen von den Produkten gefahren und ausgewertet.

Zu diesem Zwecke wurde Eichmaterial hergestellt, das aus Tenorit und Hämatit besteht. Die Herstellung der Eichmaterial-Komponenten erfolgt nach den in Tabelle (11) angeführten Bedingungen.

Der so erhaltene Hämatit und Tenorit wurde als Mischung verschiedener prozentualer Zusammensetzung als Eichmaterial benutzt. Diese Mischungsreihen sind in der Tabelle 20 zusammengestellt.

Eine Aufstellung der Röntgenreflexe des synthetischen Hämatits, Tabelle 21, und Tenorits folgt in Tabelle 22. Die eigenen Werte wurden den aus der Literatur erhaltenen Werten gegenübergestellt. Wie aus dieser Tabelle (21) ersichtlich ist, sind in den Literaturangaben starke Abweichungen untereinander vorhanden. Aber unter Berücksichtigung einer gewissen Fehlergrenze konnte man die Angaben zunutze ziehen.

Von Hämatit und Tenorit wurden jeweils 4 freistehende, (von anderen Mineralien nicht beeinflusste) charakteristische Linien und die stärkste Koinzidenzlinie ausgewertet.

Dazu wurden Impuls- und Intensitätsmessungen durchgeführt (für jeden Reflex 6 Messungen, die gemittelt wurden).

Die Daten dieser Untersuchung waren folgende:

Mikro 111, Grosswinkelgoniometer.

1. Cu_k - 40 kV, 24 mA, Ni-Filter.
2. Fensterblende 1^o.

   Ni-Filter-Träger-Blende 0,2.

   Zählrohrblende 1^o.
3. Zählung jedes 16.Impulses über eine Zeit von 15 Sekunden.

Die Tabelle 20 zeigt, dass die Tenorit-Reflexe 8 und 9 erst bei einem Tenorit-Gehalt von über 60% deutlich in Erscheinung treten und vorher vom Untergrund nicht zu unterscheiden sind. Die Genauigkeit der auf diese Weise erhaltenen Werte beträgt ungefähr 1%. Die zu jedem Reflex gehörenden Intensitätswerte sind dem zugehörigen Diagramm entnommen.

Tabelle 20 Intensität der Röntgenlinie von Tenorit und Hämatit

Nr.	Gemessene Reflexe d/Å	10%CuO 90%Fe_2O_3	20%CuO 80%Fe_2O_3	30%CuO 70%Fe_2O_3	40%CuO 60%Fe_2O_3	50%CuO Fe_2O_3	60%CuO 40%Fe_2O_3	70%CuO 30%Fe_2O_3	80%CuO 20%Fe_2O_3	90%CuO 10%Fe_2O_3	Mineral Refl. von
1	Imp. 2,6961	582,5	574,5	547	532	486,5	463	432	381	357	Fe_2O_3
	Int.	72	69	60	55	47	44	35	32	28	
2	Imp. 2,5210	549	573,5	595	602	663	698,5	783	946,5	1080	2,52 Fe_2O_3 CuO
	Int.	56	59	72	80	101	105	114	116	120	
3	Imp. 2,3188	367	390,5	445	481,5	562,5	616	700,5	875,5	1012	2,51 CuO
	Int.	14,5	25	35	50	70	90	103	120	127	
4	Imp. 2,2015	394	378	375	354	346,5	334	318	307	296	Fe_2O_3
	Int.	19	18	17	16	15	15	14	11	10	
5	Imp. 1,8631	336	339	349	333,5	366	368	390	447	492,5	CuO
	Int.	7	10	11	19	24	26	33	46	63	

Forts. Tabelle 20

Nr.	Gemessene Reflexe d/Å	10%Cuo 90%Fe_2O_3	20%Cuo 80%Fe_2O_3	30%Cuo 70%Fe_2O_3	40%Cuo 60%Fe_2O_3	50%Cuo Fe_2O_3	60%Cuo 40%Fe_2O_3	70%Cuo 30%Fe_2O_3	80%Cuo 20%Fe_2O_3	90%Cuo 10%Fe_2O_3	Mineral Refl. von
6	Imp. 1,8412	420	402	402	383	370	357	339	325	307	Fe_2O_3
	Int.	22	26	23	25	23	21,5	21	17	15	
7	Imp. 1,6920	428	419	410	395,5	367	360	337	306	296	Fe_2O_3
	Int.	28,5	28,5	27	27	25	19	17	16	13	
8	Imp. 1,5790	325	323	322	320	312	308	301	351	372	Cuo
	Int.	0	10	8	10	13	12	16	26	32	
9	Imp. 1,4981	326	333	338	330	336	329	354	390	428	Cuo
	Int.										

Daten: CHF Müller. Mikro 111, Gross- Winkelgoniometer

CuK2, 40KV, 24mH

Intensitätsangabe erfolgt in Skalenteilen (100Skt. = 25 cm)

Tabelle 21

Präparat Nr. 27,28,29,12 u.13
CuO

Nr.	d/Å	Int.	Lit 27 (Int.)	Lit 16 (Int.)	Lit 25 (Int.)
1	2,8442	13			+
2	2,7476	39			2,737 (3) (110)
3	2,5210	114	2,51 (62,5)	2,48 (8)	2,513 (111) (002)
4	2,3188	126	2,31 (62,5)	2,32 (8)	2,307 (200) (111)
5	2,0043	17			+
6	1,9560	12			1.954 (512)
7	1,8631	98	1,85 (12,5)	1,87 (2)	1,852 (202)
8	1,8468	15			+
9	1,7710	11			1,769
10	1,7101	31	1,70	1,71 (0,5)	1,704 (020)
11	1,5790	46	1,57	1,58 (1)	1,575 (202)
12	1,5043	59	1,50	1,51 (2)	1,500 (113)
13	1,4161	42		1,41 (1)	1,411 (022)
14	1,4086	50	1,408		1,401 (311) (310)
15	1,3746	55	1,37	1,375 (2)	1,370) (220) (113)
16	1,3026	22			1,305 (0,5)
17	1,2986	18	1,298		1,298 (009) (223)
18	1,2648	29			+
19	1,2610	33	1,258	1,260 (2)	
20	1,1946	13			1,188
21	1,1687	18			1,167
22	1,661	18			1,163
23	1,1571	14	1,159		1,156
24	1,0922	14	1,086	1,090 (1)	1,086

Tabelle 22

Präparat Nr. 30 und 26
Fe_2O_3

Nr.	d	Int.	Lit [27] (Intensität)	Lit [16] (Intensität)
1	4,0623	10		4,06 (0,3)
2	3,6686	19	3,68 (-)	3,66 (1)
3	2,6938	57	2,69 (40)	2,69 (7)
4	2,6511	8		
5	2,5108	44	2,51 (30)	2,51 (4)
6	2,2015	20	2,20 (-)	2,18 (2)
7	2,1444	9		
8	1,8391	21		1,835 (3)
9	1,8349	16	1,84 (25)	
10	1,6920	22	1,69 (-)	
11	1,6891	17		1,68 (5)
12	1,4847	17	1,485(-)	1,485 (0,5)
13	1,4527	19	1,452(-)	
14	1,1269	9	1,14 (-)	1,135 (0,3)
15	1,0340	10	1,05 (-)	1,030 (0,3)

e) Chemische Untersuchungen (Formelbestimmung) am sythetischen unbekannten Mineral

Je nachdem, ob die Bombenprodukte Malachit, Cuprit oder metallische Kupfer und Magnetit oder nicht enthalten, werden 3 verschiedene Wege im Analysengang beschritten.

1. Proben, die u.a. metallische Kupfer und Magnetit enthalten, werden als Suspension in einem mit 2 Öffnungen versehenen Gefäss gegeben, auf dessen Boden sich ein rotierender Magnetstab befindet. Hierdurch scheiden sich alle schweren und magnetischen Bestandteile am Boden ab. Die Durchlaufgeschwindigkeit durch das Gefäss, dessen Öffnungen sich in verschiedener Höhe befinden, wird so geregelt, dass nur die leichten Bestandteile wieder abfliessen und aufgefangen werden können.

2. Substanzen, die ausser Cu, Fe und Magnetit noch Malachit und Cuprit enthalten, werden zunächst mit NH_4Cl - Lösung behandelt und dann wie unter 1. weiterbearbeitet.

3. Proben, die keine der genannten Bestandteile enthalten und Proben, die nach 1. und 2. vorbereitet worden sind, werden wie folgt weiter untersucht:

In dem so aufbereiteten Syntheseprodukt wird der Tenorit-Gehalt auf röntgenographischem Wege (s.S. 66) bestimmt. Danach werden die Proben 30 Min. mit 1/2 -HCl (200 ml auf 1/2 g Einwaage) behandelt. Hierbei lösen sich das unbekannte Mineral und Tenorit, der Rückstand besteht aus

Delafossit, Hämatit und eventuell met. Kupfer, die, wie die Untersuchungen ergaben, unter diesen Bedingungen nicht angegriffen werden.

Zu der Lösung werden Cu- und Fe-Bestimmungen ausgeführt. Unter Berücksichtigung des Tenorits und Wassergehalts des Syntheseproduktes ist es möglich, die chemische Zusammensetzung des unbekannten Minerals zu bestimmen.

Die Bestimmung des Wassergehalts aus dem Glühverlust ist in diesem Falle nicht statthaft, da sich hierbei besonders die Fe-Mineralien chemisch stark verändern und keine reproduzierbaren Werte zu bekommen sind.

Zuverlässigere Ergebnisse bringt die Wasserbestimmung nach Penfield. Jedoch treten auch hier bei wiederholten Messungen Schwankungen zwischen 2 und 6% auf.

Im Folgenden sind 6 Analysen ausführlich angegeben. Die Resultate von weiteren 6 Analysen finden sich in der tabellarischen Zusammenstellung.

Der Formelberechnung wurden folgende 6 Analysen von insgesamt 20 zugrunde gelegt.

1. Präparat 17

Einwaage	899,3 mg	
Wassergehalt 5%	45,0 "	
Lösungsrückstand	246,9 "	
Differenz	607,4 mg	
Tenoritgehalt röntgenogr. ca.10%	90,0 mg	
Unbekanntes Mineral	517,4 mg	
Gefunden Cu		340,0 mg
Cu aus Tenorit		72,0 "
	268,0 mg	268,0 mg
Gefunden Fe	111,4 "	
Rest: O	138,0 "	

Mol.Verhältnis Cu:Fe:O = 4,21:1,99:8,62 = 2,00:0,948:4,06

2. Präparat 14

Einwaage	310,0 mg	
Wassergehalt 5%	15,0 "	
Lösungsrückstand	15,3 "	
Differenz	279,7 mg	
Tenoritgehalt röntgenogr. 2%	-	
Unbekanntes Mineral	279,7 mg	
Gefunden Cu	136,6 mg	136,6 mg
Cu aus Tenorit		-
Gefunden Fe	64,0 mg	
Rest: O	79,1 mg	

Mol.Verhältnis Cu:Fe:O = 2,15:1,14:4,93 = 2,00:1,06:4,58

3. Präparat 15

Einwaage	169,9 mg	
Wassergehalt 3,57%	6,5 "	
Lösungsrückstand	36,5 "	
Differenz	126,9 mg	
Tenoritgehalt 2%	-	
Unbekanntes Mineral	126,9 "	
Gefunden Cu	62,1 "	
Gefunden Fe	28,0 "	
Rest: O	36,8 "	

Mol.Verhältnis Cu:Fe:O = 98,6:50,1:229,9 = 2:1,014:4,65

4. Präparat 19

Einwaage	494,0 mg	
Wassergehalt 6,9%	34,1 "	
Lösungsrückstand	235,6 "	
Differenz	224,3 mg	
Tenoritgehalt röntgenogr. 2%	-	
Unbekanntes Mineral	224,3 "	
Gefunden Cu	109,6 "	
Gefunden Fe	52,6 "	
Rest: O	62,1 "	

Mol.Verhältnis Cu:Fe:O = 172,4:94,1:38,7 = 2:1,09:4,48

5. Präparat 20

Einwaage	441,6 mg	
Wassergehalt 4%	17,6 "	
Lösungsrückstand	247,4 "	
Differenz	176,6 mg	
Tenoritgehalt röntgenogr. ca.10%	44,1 "	
Unbekanntes Mineral	132,5 "	
Gefunden Cu		91,3 mg
Cu aus Tenorit		35,3 "
	56,0 "	56,0 mg
Gefunden Fe	26,1 "	
Rest: O	50,4	

Mol.Verhältnis Cu:Fe:O = 0,88:0,466:3,08 = 2:1,058:6,9

6. Präparat 21

Einwaage	754,1 mg	
Wassergehalt 7,7%	58,2 "	
Lösungsrückstand	208,6 "	
Differenz	487,3 mg	
Tenoritgehalt röntgenogr. 33%	249,0 "	
Unbekanntes Mineral	238,3 "	
Gefunden Cu		305,0 mg
Cu aus Tenorit		198,7 "
	106,3 mg	106,3 mg
Gefunden Fe	51,8 "	
Rest: O	80,2 "	

Mol.Verhältnis Cu:Fe:O = 1,67:0,93:5,00 = 2:1,1:5,6

In folgender Tabelle sind die molekularen Verhältnisse die sechs oben genannten Analysen mit fünf weiteren zusammengestellt:

Tabelle 23

	Cu:Fe: O		Cu:Fe: O
Präp. 17	2:0,948 : 4,06	Präp. 18	2:0,96 : 6,4
" 14	2:1,06 : 4,58	" 16	2:1 : 6,5
" 15	2:1,09 : 4,48	" 22	2:0,97 : 6,5
" 19	2:1,05 : 6,9	" 23	2:1,1 : 6,6
" 20	2:1,01 : 5,6	" 25	2:1,01 :5,81
" 21	2:1,01 : 4,65		

Es ergibt sich damit das Verhältnis Cu:Fe wie 2:1 mit Sicherheit. Der Sauerstoffgehalt dürfte mit 4,5 je 5 Cu anzusetzen sein, so dass man zur Formel käme:

$Cu_4Fe_2O_9$ bzw. $Cu_4Fe_2O_7(OH)_2$

Die vorstehenden Analysen ergeben mit völliger Sicherheit das Verhältnis Cu : Fe wie 2 : 1. Dieses Ergebnis beweist auch die Zuverlässigkeit der Analysenmethode und andererseits auch die Existenz einer definierten Verbindung mit diesem Cu/Fe-Verhältnis in allen unter sehr verschiedenen Bedingungen durchgeführten Bombenversuchen, bei denen Verbindungen anderer Zusammensetzung in verschiedenen Mengen auftraten.

Unsicher verbleibt das Sauerstoffverhältnis. Die meisten sicheren Analysen zeigen ein Verhältnis um 4 bis 5 je Formeleinheit. Es ist dabei indessen zu berücksichtigen, dass dieser Sauerstoffgehalt als Differenz bestimmt wird, in den alle Analysenfehler, mit Ausnahme der Cu- und Fe-Bestimmung, eingehen. Am wahrscheinlichsten ist es, anzunehmen, dass die Differenz, aus der sich die Sauerstoffmenge berechnet, zu gross ist.

Nimmt man an, das Sauerstoffverhältnis beträgt 4 oder gar 5 je Formeleinheit, so muss man 1 oder 2 O als (OH)-Gruppen im Kristallgitter annehmen. Ein Gehalt von H_2O in dieser oxydischen Verbindung ist aufgrund der physikalischen Eigenschaften (halbmetallischer Glanz, hohe keine Härte) sehr unwahrscheinlich. Es spricht aber auch vieles gegen (OH)-Gruppen.

Als Alternative dürfte infrage kommen die Formel:

Cu_2FeO_3 oder

Cu_2FeO_3 (OH).

Vielleicht liegt diese letztere Formel aber auch als invers - spinellartige Verbindung vom Typus

Cu_2FeHO_4

vor, bei der H-Ionen den Valenzausgleich vermitteln. Eine Klärung dieser Frage ist erst möglich, wenn es gelingt, ein reines, einheitliches Syntheseprodukt herzustellen, von dem eine gute Dichtemessung und genaue Strukturbestimmung durchgeführt werden kann.

V Ergebnisse

Der folgende Abschnitt bringt eine kurze Zusammenfassung der in der Arbeit ausführlich dargestellten Experimente und ihre Ergebnisse.

1. Untersuchungen am natürlichen Mineral

Bei erzmikroskopischen Untersuchungen der Erze von Pirbala zeigte sich, dass sich an der Berührungsstelle von schwefelreichem Kupferglanz mit dunkler Gangart (eisenreicher Ton) ein Mineral bildet, das mit keinem bisher in der Literatur beschriebenen Erzmineral übereinstimmt.

Durch geeignete Spektral- und Röntgenfluoreszenz-Aufnahmen wurden die vorgenannten Annahmen bestätigt und gleichzeitig die Hauptbestandteile dieses Minerals bestimmt; es waren Kupfer und Eisen.

Die mikrochemische Untersuchung ergab, dass es sich um keine Schwefelverbindung, sondern ein Oxyd handelt. (Hierbei wurde eine mikrochemische Bestimmungsmethode für feinverteilte Schwefelerze entwickelt.)

Erhitzt man die Erzschliffe über 350°C, so zeigt sich unter dem Mikroskop eine beginnende Zersetzung des unbekannten Minerals. Nach Erhitzung auf 800°C ist das unbekannte Mineral vollständig verschwunden. Röntgenographische Beugungsaufnahmen von Substanzen mit dem unbekannten Mineral und ohne das unbekannte Mineral und Literaturwerte wurden einander gegenübergestellt.

Auf diese Weise gelang es, die charakteristischen Reflexe des unbekannten Minerals eindeutig zu bestimmen und mit ihrer Hilfe den erzmikroskopischen Befund zu bestätigen.

Die Schwierigkeiten bei der Isolierung des unbekannten Minerals, hervorgerufen durch die geringe Menge und feine Verteilung, machten es notwendig, dieses synthetisch darzustellen.

Syntheseversuche unter verschiedenen Bedingungen in Bomben, die nur mit Cu- und Fe-Hidroxyd beschickt wurden, brachten zunächst keine Ergebnisse. Erst bei Einhaltung einer reduzierenden Atmosphäre bildete sich ausser Hämatit, Tenorit und Delafossit noch ein viertes Mineral, das sich mit dem natürlichen unbekannten Mineral als identisch erwies.

Das neue Mineral tritt paragenetisch wie Delafossit auf. Seine Eigenschaften (insbesondere Farbe, Härte und Reflexionsvermögen) sind denen des Delafossits sehr ähnlich, wodurch die Diagnose erschwert wird. Die Röntgenaufnahmen (s. Tabelle13,16) zeigen jedoch endgültig, dass es von Delafossit verschieden ist, was durch die chemischen Untersuchungen bestätigt wird. Das neue Mineral ist deutlich von den bisher nur synthetisch bekannten Kupferferriten unterschieden. Letztere kristallisieren kubisch und haben wesentlich geringere Kupfer-$G_e$halte.

In den beschriebenen Kupfererzen von Pirbala tritt das neue Mineral mit Kupferglanz, Cuprit, Tenorit, gediegen Kupfer und Hämatit in eisenreichen Tonen auf. Ausserdem führen die Erze die sekundären Mineralien Azurit, Malachit und Brochantit. Jüngere Risse im Erzkörper sind mit Gips, Steinsalz, Kalkspat und Quarz gefüllt. Das neue Mineral tritt in schwefelreichem Kupferglanz an der Berührungsstelle zu eisenreicher Gangart auf (roter Ton).Ramdohr (1955, S.353) hat aus afrikanischen Kupfererzen ein feinkörniges, nicht bestimmbares, Mineral (hart polierend, stark reflektierend) im Kupferglanz beschrieben, das mit dem hier untersuchten identisch sein könnte.

Zur Bildung braucht das neue Mineral wahrscheinlich eine reduzierende Atmosphäre, die in dem beschriebenen natürlichen Vorkommen von Pirbala durch den Schwefelüberschuss des schwefelreichen Kupferglanzes gegeben sein könnte. In Übereinstimmung hiermit bildete sich das neue Mineral bei den Syntheseversuchen nur unter reduzierenden Bedingungen. Auch Delafossit entstand nur unter reduzierender Atmosphäre (p_H zwischen 5 und 7 für beide Mineralien). Während aber der Delafossit sich aus allen untersuchten Mischungen von Kupfer- und Eisenhidroxyd bildete, entstand das neue Mineral (neben Delafossit) nur aus Mischungen, die mehr Kupfer- als Eisenhidroxyd enthielten. (Cu:Fe grösser 1:1, beste Ausbeute bei Cu:Fe = 2:1). Das neue Mineral wäre demnach neben oder statt Delafossit auf Lagerstätten zu erwarten, die erheblich mehr Kupfer- als Eisenmineralien führen und für die Bildung des neuen Minerals günstige reduzierende Bedingungen bieten können.

Eine Darstellung des unbekannten Minerals völlig frei von den genannten Begleitmineralien ist nicht möglich gewesen.

Erhitzung des Syntheseproduktes auf über 350°C führte zu Ergebnissen, die mit denen bei dem natürlichen unbekannten Mineral identisch sind (siehe Tabelle 15).

Nach Erhitzen auf ca. 800°C tritt Kupferferrit auf.

Die Röntgenreflexe des natürlichen und des synthetischen unbekannten Minerals wurden gemittelt und indiziert. Die gefundenen Werte liessen sich hexagonal indizieren mit den Gitterkonstanten

$$a_o = 12{,}74 \; ; \; c_o = 10{,}90.$$

Durch Kombination geeigneter Lösungsmittel wurden Produkte hergestellt, in denen neben dem unbekannten Mineral nur Tenorit und Hämatit und Delafossit vorhanden waren. Das unbekannte Mineral und Tenorit lassen sich gemeinsam aus diesem Produkt herauslösen.

Die Tenorit-Menge des Ausgangsmaterials wurde durch quantitative Röntgenbeugungsanalysen bestimmt. Aus den chemischen Analysen der Tenorit- und das unbekannte Mineral enthaltenden Lösung war es möglich, die chemische Formel des unbekannten Minerals zu bestimmen.

Es ergibt sich mit Sicherheit das Verhältnis

$$Cu : Fe = 2 : 1,$$

während der Sauerstoffgehalt aus der Differenz wahrscheinlich zu hoch berechnet wird, da in diesem Wert die Analysenfehler eingehen.

Als Formel für das Mineral dürfte infrage kommen

Cu_2FeO_3 bezw. $Cu_2FeO_3(OH)$.

Am wahrscheinlichsten dürfte die erste Formel sein.

Als Mineral ist bisher nur bekannt der Delafossit (Ramdohr 1937) - $CuFeO_2$ - der 1956 durch hydrothermale Synthese hergestellt wurde.
Ferner kennt man synthetische Kupferrite, die u.a. von Kordes und Röttig 1950 beschrieben werden.
Eine Zusammenstellung findet sich in Tabelle 24 .

Tabelle 24

Name:	Cu:Fe		Literatur:
Neues Mineral	2:1	hexagonal a_o= 12,74 c_o= 10,90	diese Arbeit
Delafossit	1:1	rhomboedrisch a_o= 3,02 c_o= 17,10	Ramdohr 1937
Kupferrit $CuFe_2O_4$	1:2	kubisch a_o = 8,39	Kordes,Röttig 1950
Kupferrit $CuFe_5O_8$	1:5	kubisch a_o = 8,42	Kordes,Röttig 1950

Die Berücksichtigung aller Untersuchungsergebnisse führte zu dem Resultat, dass es sich um ein neues, in der Literatur bisher noch nicht beschriebenes Mineral handelt. In Übereinstimmung mit meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor L i e t z, möchte ich vorschlagen, dieses Mineral zu Ehren meiner Heimatstadt (Täbris) T ä b r i s i t zu nennen.

Literaturverzeichnis

1. Bobek — Reise in Nordwest-Persien Z.Ges.Erdkunde Berlin. 1934.

2. Boehme,E. — Überblick über die Erzlagerstätten Persiens Metall und Erz. 1929.

3. Dietrich,W.O. Zeit. f. Min. 1937 Abt. B.

4. Gabriel, A. Die Erforschung Persiens, Adolf Holzhauen N.F.G. Wien. 1952.

5. Hofmann, A. Naturwissenschaft. 26 1938.

6. Harcourt,G.Alan
American Mineralogist. vol27 1942.

7. Holnes, J. J.Amer.Chem. Soc. 63 149-50 (1941).

8. Kordes,E. und Röttig, E.
Neue mischoxyde mit Spinelstruktur.
Zeitschrift Anorg. u.Allg.Chemie 264, 1951.

9. Kordes, E. Zeitschrift Krist. (A) 91, 1935.

10. Kennedy,Georges C.
Pressure volume Temperature Relations in Water at elevated Temperatures and Pressures.
Am.Journ. S. 248,1950/540564.

11. Louis Neel. Ann. Phys. (12) 137-98 (1948)

12. Neel, Louis Phylips Berichte 1950

13. Passerini, L.
Gazz. Chem.Ital. 60 389-99 1930

14. Ramdohr, P. Erzmineralien und ihre Verwachsung, 1955.

15. Ramdohr, P. Erzmikroskopische Untersuchung an einigen seltenen oder bisher wenig beobachteten Mineralien, Cbl. Min. 1937.

16. Ramdohr, P. Die Minerale in der System CuS- Cu_2S
Z. Prakt.Geolog. 51, 1934.

17. Ramdohr, P. Beobachtungen an opaken Erzen,Arch.Lagerstättenk. 34,30 p. (1924).

18. Stahl, A.F. Die geologische Übersicht des Karadags
Pet. Mitt. 1904

19.. Stahl, A.F. Pet. Mitt. 1907.

20. Stahl, A.F. Pet. Mitt. 1927.

21. Rieben, H. Contribution a la geólogic de l'Azerbadjean. Buss. Soe. Neuch.Se. Nat. t. 59 1934.

22. Snock, Philips Technische Rundschau, 8. 1946
J.L.

23. Schwartz,G.M.
Experiments bearing on bornite-chalcocite intergrowths. Econ.Geol. 23,381-397 (1928).

24. Schneiderhöhn, H.
Min.Beobachtungen in den Kupfer-Blei-Zink-Vanadiumlagerstätten des Otaviberglandes. III.Paramorphosen von rhombischen Kupferglanz nach regulärem Cu_2S.
Senckenbergina 2, 1-15 (1920).

25. T.F.W.Barth, und Posnjak, Z.Krist. 82, 1932.

26. Tunell,E. und Posnjak,
Z. Krist. 90, 129.

27. Industrial and engenering chemestry 1938.

28. Michel, A.
Ann. Chem. 8, 1937.

Lebenslauf

Am 24. April 1929 wurde ich, Mir Mohammad Ali Mir Mohammadi als Sohn des Notars Sattav Mir Mohammadi und seiner Ehefrau Aschraf, geb. Tatheme in Täbriz / Iran geboren.

Meine Schulausbildung begann 1936 in der Schule in Täbriz.
Mein erstes Abitur absolvierte ich in der Oberrealschule Logman (11.Klasse) am 1950.
Mein zweites Abitur ich in der Oberrealschule Ferdossi (12.Klasse) am 1951.
Ein Jahr darauf machte ich die Ausleseprüfung im Kultusministerium in Teheran, um in Deutschland studieren zu können.
1952 begann ich mein Studium in Deutschland, und zwar in der Bergakademie in Clausthal-Zellerfeld.
Ab Juni 1954 nahm ich mein Studium an der Universität Hamburg auf mit dem Hauptfach Mineralogie. Nebenfächer waren Chemie, Physik und Geologie sowie Geophysik. Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Mayer, Linhard, Dorstwitz, Engel, Borchert, Dahlgrün, Drescher-Kaden, Voigt, Lietz, Schröder, Menzel, Strobach, Leutwein, Remy, Rose.

Technische Ausbildung in der Firma Gute-Hoffnungs-Hütte, Prakla, Hannover und DEA in Celle (insgesamt 2 Jahre).

Herstellung:
XEROGRAPHIE und ROTAPRINT- Offset
G M L Wittenborn Söhne Hamburg 13